

Tesi doctoral presentada per En/Na

**Margarida ALBERTÍ I WIRSING**

amb el títol

**" Reaccions d'oxidació del bor:  $B(^2P) + OH(^2\Pi)$   
i  $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$  "**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 30 de març del 1990.

Facultat de Química  
Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



**VII.-CÀLCUL DE TRAJECTÒRIES: B(²P) + OH(²Π)**

### VII.1.- Introducció.

Les reaccions entre l'àtom de bor en el seu estat fonamental,  $B(^2P)$ , i molècules del tipus  $R-OH$  ( $R=H$ , radicals orgànics), han constituït una interessant àrea de recerca degut a la importància dels processos d'oxidació involucrats en les reaccions de combustió<sup>[1]</sup>.

En fase gas, l'àtom de bor reacciona amb  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ , ésters i alcohols donant lloc a diferents productes d'oxidació<sup>[2-5]</sup>. Tanmateix, no s'ha trobat cap treball que parli del procés reactiu entre àtoms de bor i el grup  $OH$ , malgrat l'interès que pugui despertar l'estudi comparatiu de l'esmentat procés amb d'altres que involucrin derivats del radical hidroxil ( $R-OH$ ).

En aquest capítol, i per raons de la seva estreta relació amb la reacció  $B+H_2O$ , el procés reactiu que estudiem podria expressar-se mitjançant:



on les espècies  $HBO$  i  $HOB$  representen en principi, i sense prejudicar res respecte a consideracions energètiques i d'estabilitat, possibles intermedis dinàmics.

Experimentalment, fins fa relativament poc temps, l'intermedi  $HBO$  no havia estat mai detectat en fase gas. En un estudi del procés reactiu entre el diborà i el monòxid de nitrogen<sup>[6]</sup>, s'havia suggerit l'existència de l' $HBO$  com un intermedi que conduïa a la formació del seu trimer  $H_3B_3O_3$ . Aquest si que ha estat detectat en nombroses reaccions que tenen lloc a altes energies<sup>[7-11]</sup>. Tots aquests resultats experimentals semblaven assenyalar que l' $HBO$  podia ser un intermedi de curta vida.

Lory i Porter l'any 1971 varen aconseguir l'espectre infra-roig de l' $HBO$ <sup>[12]</sup> en una matriu d'argon. El fet que aquest intermedi no hagués estat detectat mai en fase gas, feia pensar en la possibilitat d'un temps de vida curt i, d'acord amb aquesta suposició, Kawashima i altres varen utilitzar una tècnica de descàrrega modulada per a detectar el senyal d'absorció de l' $HBO$  produït per l'acció de l'esmentada descàrrega en una barreja de  $B_2H_6$  i  $O_2$  o  $NO$ <sup>[6]</sup>. Posteriorment, els mateixos investigadors<sup>[13]</sup> varen obtenir l'espectre de micro-ones de l'intermedi  $HBO$ , determinant la seva estructura molecular així com les constants rotacionals, de distorsió centrífuga i d'acoblament de quadrupol nuclear dels isòtops  $H^{11}BO$  i  $H^{10}BO$ .

El fet que l'espècie HBO sigui estable<sup>[12,13]</sup> i que s'hagi postulat com a intermedi de reacció<sup>[6]</sup> fa atraient l'estudi dinàmic d'aquest sistema, i en particular la possible reacció de formació de l'HBO a partir de bor atòmic i radicals OH, malgrat no haver-hi cap evidència experimental que indiqui que l'esmentat intermedi es formi a través d'aquesta reacció. És ben conegut que, difícilment, un procés reactiu del tipus àtom diàtom portarà a la formació d'una molècula triatòmica estable. Només en el cas que la reacció procedís a través de la formació d'un complex de llarga vida<sup>[14]</sup> que en condicions adients, pogués experimentar col·lisions desactivants, caldria esperar que, eventualment, es pogués formar com a molècula estable.

Deixant de banda tot el que s'ha dit fins ara, el fet que com a molècula producte pugui aparèixer la diatòmica BO dóna un interès addicional a l'estudi que s'ha portat a terme. Són moltes les reaccions d'oxidació del bor en que s'ha format l'òxid esmentat amb detecció de quimiluminiscència<sup>[15,16]</sup>. En tots els treballs aquests fenòmens ha estat justificat en base a la formació de la molècula BO en un nivell vibracional força alt ( $v'=17$ ) i al posterior acoblament entre aquest nivell de la superfície  $^2\Sigma^+$  de la diatòmica i el nivell vibracional  $v'=4$  de la superfície  $^2\Pi$ <sup>[11]</sup>. És a dir que si es forma BO en un nivell vibracional adequat, degut a l'acoblament del que parlavem, podrà haver-hi un pas des de la superfície fonamental de la diatòmica fins l'excitada, per a decaure finalment altra vegada a la fonamental amb la consegüent emissió de quimiluminiscència.

El treball que s'ha realitzat està orientat principalment cap el coneixement del temps de vida del complex de col·lisió així com cap a l'estudi de les distribucions vibracionals dels productes.

## VII.2.-Consideracions sobre la superfície d'energia potencial.

### VII.2.1.- Càlculs realitzats.

Amb el mateix criteri ja explicat en capítols anteriors, prèviament al càlcul HF/6-31G\*\* dels punts estacionaris de la SEP fonamental del sistema HBO, s'ha dut a terme un estudi més extens a nivell MNDO<sup>[17]</sup> emprant una versió modificada<sup>[18]</sup> del paquet de programes MOPAC<sup>[19]</sup>. D'aquesta manera, tal i com s'ha vist, hem localitzat els punts estacionaris d'interès: mínims i estats de transició, així com els camins de mínima energia

que els connecten. La caracterització dels punts estacionaris com a mínims o estats de transició s'ha dut a terme de la manera habitual.

Una vegada realitzat l'estudi dels camins de mínima energia a nivell semiempíric, varen iniciar-se els càlculs HF/6-31G\*\* a partir de les estructures calculades amb l'MNDO i també es caracteritzaren dos intermedis, però ara el menys estable era marcadament angular, tal i com ja s'ha explicat en el Capítol V (veure les Taules V.10 i V.20)

El perfil energètic corresponent al càlcul MNDO, pot observar-se a la Figura VII.1 on el zero d'energia s'ha considerat igual a l'energia dels reactius ( $B(^2P) + OH(^2\Pi)$ ).

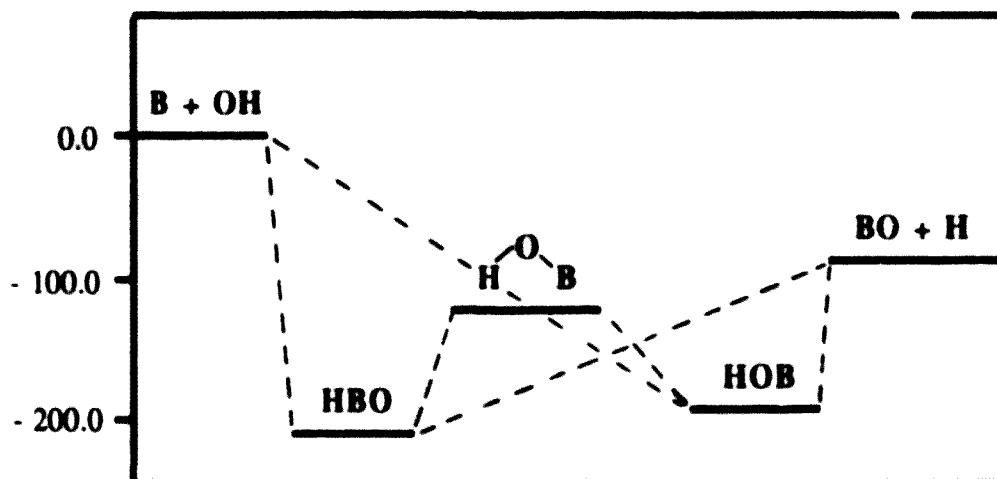


Figura VII.1. Perfil energètic de la reacció  $B(^2P) + OH(^2\Pi)$ . (Càlcul MNDO). Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

El perfil energètic corresponent als càlculs MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* es pot veure a la Figura VII.2, on I1 fa referència a l'intermedi lineal i I2 a l'angular. En aquesta representació també s'ha pres com a zero d'energia la dels reactius en el seu estat electrònic fonamental.

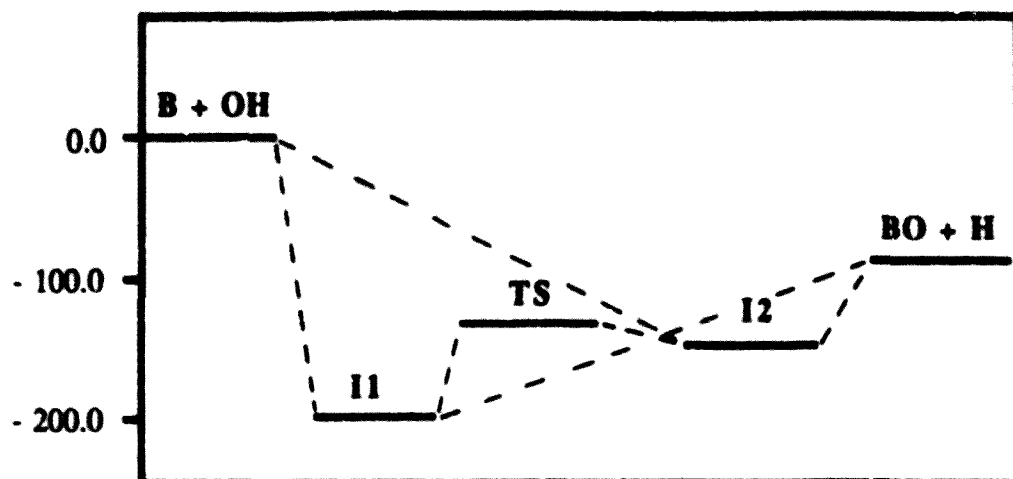


Figura VII.2. Perfil energètic de la reacció  $B(2P) + OH(2\Pi)$ . (Càlcul ab initio). Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

En les representacions gràfiques anteriors, per tal de facilitar la visualització del procés reactiu, no s'ha tingut en compte el canal  $BH(\sigma^3\Pi) + O(3P)$ , ja que en els dos tipus de càlculs realitzats, resulta ser un canal força endotèrmic. Fent un estudi comparatiu dels resultats obtinguts pot observar-se que:

a) El valor de l'exoergicitat de la reacció  $B(2P) + OH(2\Pi) \rightarrow BO(2\Sigma^+) + H(2S)$  és molt semblant ( $84.84 \text{ kcal mol}^{-1}$  és el resultat del càlcul MNDO i  $83.06 \text{ kcal mol}^{-1}$  el del càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*).

b) L'alçada de la barrera pel pas  $I1 \rightarrow I2$  obtinguda amb l'MNDO és aproximadament un 14% més gran que en l'altre tipus de càlcul.

c) La diferència energètica més acusada s'obté per a l'estabilitat relativa dels dos mínims ja que mentre a nivell MNDO és d'aproximadament unes  $17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la que prediu el càlcul ab initio és unes tres vegades més gran ( $\approx 47.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). En altres treballs en què s'estudien ambdós mínims [2,20-22] també es troba una gran diversitat en quant a la predicció de la diferència energètica entre ells.

d) Pel que fa a la energia relativa de l'intermedi més estable HBO respecte dels reactius, ambdós tipus de càlculs donen una descripció força similar, encara que el mètode

semiempíric prediu una major estabilitat ( $\approx 3.5\%$ ).

e) En quant a la geometria dels punts estacionaris en general, deixant a part la marcada diferència que ja s'ha comentat de la geometria de l'intermedi HOB (lineal a nivell MNDO i angular en el càlcul ab initio), el mètode semiempíric dona unes distàncies d'enllaç lleugerament més curtes per als intermedis i lleugerament més llargues per a l'estat de transició.

### VII.2.2.- Característiques de la SEP.

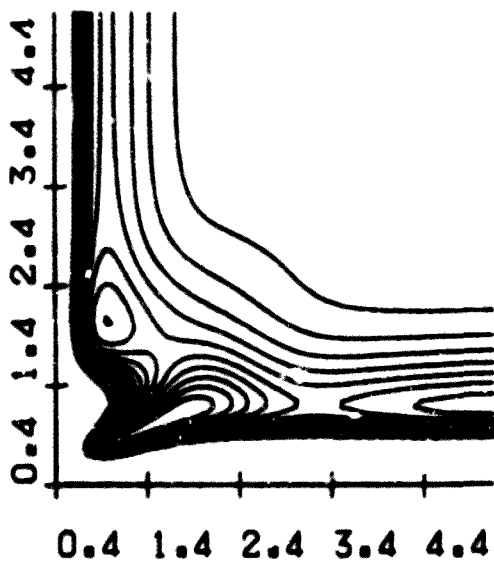
La funció analítica triada per tal de realitzar el càlcul de trajectòries ja ha estat descrita en el Capítol VI (veure Taula VI.4). La SEP dona una bona representació de l'intermedi HBO ja que és el que s'ha escollit per a fer l'ajust, l'alçada corresponent a la barrera d'isomerització HBO-HOB està sobrevalorada en unes 4 kcal mol<sup>-1</sup> i el mínim angular HOB és 0.28 kcal mol<sup>-1</sup> més estable que el que hauria de ser segons el càlcul  $M\text{-}3/6\text{-}31G^{**}/HF/6\text{-}31G^{**}$ . Tal i com s'ha explicat en el Capítol VI, la geometria de l'estat de transició està força ben descrita no passant en canvi el mateix amb el mínim HOB, la descripció del qual no hem aconseguit millorar. Analitzant aquest fet cal esperar que, degut a la gran exoergicitat de la reacció, no tingui massa importància.

La superfície així obtinguda és molt repulsiva pel que fa a l'aproximació col·lineal de l'àtom de bor al grup OH, però es força atractiva en quant a la inserció del bor al mig de l'enllaç O-H.

A les Figures VI.3 -VI.5 del capítol VI ja s'han mostrat tres diagrames polars corresponents a les corbes de nivell de la SEP emprada. A les Figures VII.3-VII.4 es poden veure els contorns d'energia corresponents a l'aproximació de l'àtom de bor cap a l'oxigen amb un angle d'atac B-O-H fixat. Tal i com es pot veure en els gràfics corresponents, per a valors de l'angle B-O-H iguals a 70 i 100°, la superfície es fa molt repulsiva, comportament que es manté per a valors superiors del mateix angle. Les corbes de nivell corresponents a la inserció del bor a l'enllaç O-H estan representades a la Figura VII.5, en la qual s'indica el valor de l'angle B-X-O, on X representa el punt mig de l'enllaç O-H. La diferència d'energia entre les corbes de nivell és en tots els casos igual a 1.0 eV.



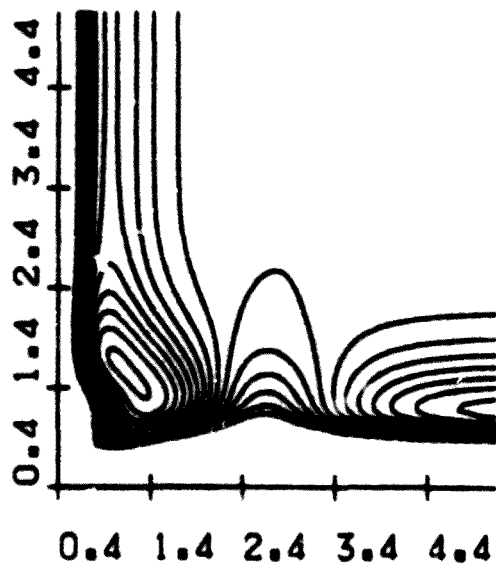
$BOH=10^\circ$



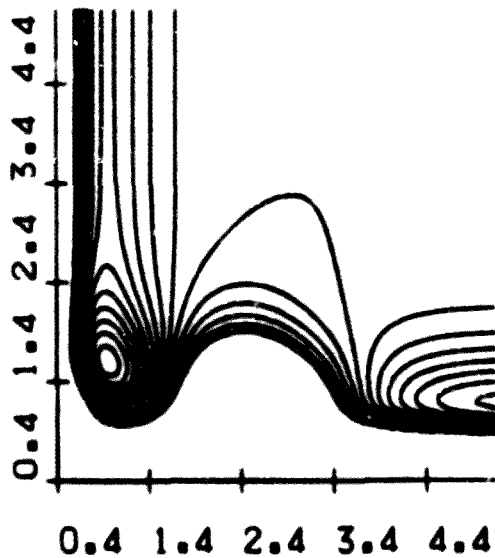
$BOH=40^\circ$

**Figura VII.3.-** Superfícies d'energia potencial. Aproximació de l'àtom de bor a l'oxigen amb l'angle B-O-H indicat en el gràfic. La separació energètica entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. Les distàncies, BO en ordenades i OH en abscises, vénen donades en Å.



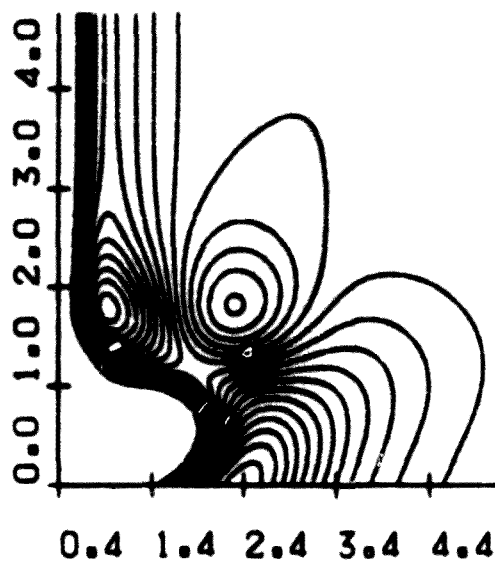


BOH=70°

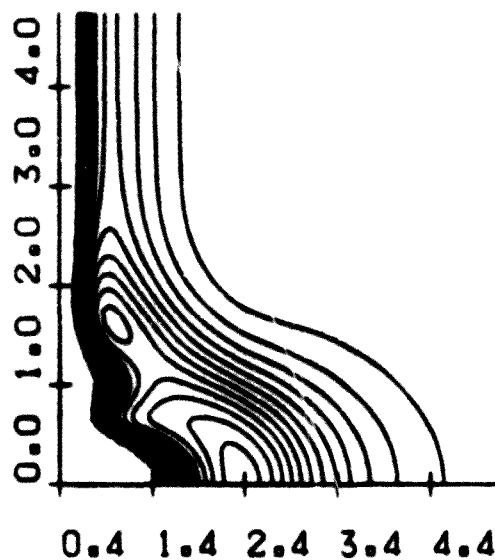


BOH=100°

Figura VII.4.- Superfícies d'energia potencial. Aproximació de l'àtom de bor a l'oxigen, amb l'angle B-O-H indicat en el gràfic. La separació energètica entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. Les distàncies, BO en ordenades i OH en abscises, vénen donades en Å.



B-OH=60°



B-OH=90°

**Figura VII.5.-** Superfícies d'energia potencial corresponent a la inserció de l'àtom de bor a l'enllaç O-H segons l'angle d'atac indicat en el gràfic. La separació energètica entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. Les distàncies, BX en ordenades i OH en abscises, vénen donades en Å.

Tenint en compte la gran estabilitat de l'intermedi HBO, sembla lògic esperar que la majoria de les trajectòries reactives sondegin aquest pou i que després puguin arribar a productes o bé directament o bé passant primer per l'altre pou corresponent a l'intermedi angular HOB. Això no obstant, malgrat el que pugui aventurar-se a partir de les característiques de la SEP emprada, la confirmació definitiva del mode de reacció sempre ha de passar per un càlcul de trajectòries.

### VII.3.- Mètode de trajectòries clàssiques.

#### VII.3.1.- De la superfície de potencial a la dinàmica de reacció.

La via directa des de la superfície de potencial fins la dinàmica de col·lisió passa per la resolució de les equacions de Hamilton del moviment:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} ; \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} ; \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{VII.1})$$

on  $H=H(q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$  és el Hamiltonià clàssic del sistema.

Les equacions (VII.1) constitueixen un sistema de  $6N$  equacions diferencials de primer ordre i encara que en principi són vàlides per a qualsevol sistema de coordenades, una bona elecció del que s'utilitzi facilitarà notablement el càlcul<sup>[23]</sup>.

En un estudi dinàmic del tipus àtom-molècula diatòmica ( $A+BC$ ), el sistema de coordenades que més s'ha emprat ha estat l'anomenat del centre de masses, en què es trien tres coordenades  $Q_1, Q_2, Q_3$  per a especificar la posició de l'àtom C respecte de B, tres més  $Q_4, Q_5, Q_6$  per tal de donar la posició de l'àtom A en relació al centre de masses de la molècula diatòmica BC i finalment les tres últimes  $Q_7, Q_8$  i  $Q_9$ , defineixen la posició del centre de masses del sistema triatòmic. Les expressions de les noves coordenades en funció de les coordenades cartesianes  $(q_1, q_2, q_3), (q_4, q_5, q_6)$  i  $(q_7, q_8, q_9)$ , dels àtoms A, B i C, respectivament, vénen donades per:

$$\begin{aligned} Q_j &= q_{j+6} - q_{j+3} \\ Q_{j+3} &= q_j - (m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) / (m_B + m_C) \quad j = 1, 2, 3. \quad (\text{VII.2}) \\ Q_{j+6} &= (m_A q_j + m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) / M \end{aligned}$$

on  $M = m_A + m_B + m_C$ .

Amb aquest canvi, el Hamiltonià del sistema serà igual a:

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{j=7}^9 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (\text{VII.3})$$

on  $\mu_{BC}$  i  $\mu_{A,BC}$  són les masses reduïdes de la diatòmica BC i del sistema triàtomica A+BC respectivament i  $V(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$  és la funció d'energia potencial, que és independent de les coordenades del centre de masses.

Amb la nova definició de les coordenades les equacions de Hamilton, s'expressen mitjançant:

$$\frac{\partial H}{\partial P_j} = \dot{Q}_j \quad ; \quad -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = \dot{P}_j = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} \quad (\text{VII.4})$$

A partir de l'equació (VII.3) es pot veure que:

$$-\frac{\partial H}{\partial Q_j} = \dot{P}_j = 0 \Rightarrow P_j = \text{constant} \quad (j=7, 8, 9) \quad (\text{VII.5})$$

i si  $P_7$ ,  $P_8$  i  $P_9$  són constants del moviment, el Hamiltonià es pot simplificar:

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (\text{VII.6})$$

i si a més introduïm  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$ , definides tal com s'indica i tenim en compte la seva relació amb les coordenades  $Q_j$  ( $j=1, 2, \dots, 6$ ):

$$\begin{aligned} R_1 &= [(q_4 - q_1)^2 - (q_5 - q_2)^2 - (q_6 - q_3)^2]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[ \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_1 + Q_4 \right)^2 + \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_2 + Q_5 \right)^2 + \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_3 + Q_6 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$R_2 = [(q_7 - q_4)^2 - (q_8 - q_5)^2 - (q_9 - q_6)^2]^{1/2} = (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^{1/2}$$

$$R_3 = [(q_7 - q_1)^2 - (q_8 - q_2)^2 - (q_9 - q_3)^2]^{1/2} =$$

$$= \left[ \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_1 - Q_4 \right)^2 + \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_2 - Q_5 \right)^2 + \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_3 - Q_6 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VII.7})$$

resulta:

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(R_1, R_2, R_3) \quad (\text{VII.8})$$

Per tal de determinar l'evolució de  $Q_j$  i  $P_j$ , doncs, s'haurà de resoldre un sistema de 12 equacions diferencials, la qual cosa implica l'especificació de 12 variables dinàmiques, necessàries per a definir les condicions inicials de cada col·lisió.

### VII.3.2.- Inicialització de les variables.

Si la direcció del vector velocitat relativa inicial  $v_r$  es considera igual a la de l'eix  $z$ :

$$P_4^0 = P_5^0 = 0, \quad P_6^0 = \mu_{A,BC} v_r \quad (\text{VII.9})$$

i si a més s'orienta el sistema de coordenades de manera que l'àtom A i el centre de masses de la diatòmica BC es trobin en el pla  $y-z$ , es tindrà:

$$Q_4^0 = 0, \quad Q_5^0 = b, \quad Q_6^0 = -(\rho^2 - b^2)^{1/2} \quad (\text{VII.10})$$

on  $b$  és el paràmetre d'impacte i  $\rho$  és la distància inicial entre l'àtom A i el centre de masses de BC, que haurà de tenir un valor prou gran per tal d'assegurar que la interacció que hi hagi entre l'àtom i la molècula diatòmica sigui inapreciable. Especificats els valors inicials per sis de les variables encara en queden sis més.

Considerant la molècula BC en un estat vibro-rotacional donat  $v, J$ , amb una certa energia  $E_{v,J}$ , llavors:

$$E_{v,r} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC} R^2} + D_e \{1 - \exp[-\alpha(R - R_e)]\}^2 + \frac{1}{2} \mu_{BC} \dot{R}^2 \quad (\text{VII.11})$$

on l'energia potencial vibracional està representada per una funció de Morse i l'energia rotacional és la corresponent a un rotor rígid.

La resolució d'aquesta equació en el punt de retrocés ("turning point",  $\dot{R} = 0$ ), permet determinar els valors màxim i mínim de la distància internuclear,  $R_+$  i  $R_-$ , corresponents a l'estat de la molècula diatòmica especificat pels números quàntics  $v$  i  $J$ . Degut a aquesta discretització de l'energia interna de la molècula diatòmica a l'hora d'especificar les condicions inicials, les trajectòries s'anomenen quasiclàssiques. Tanmateix, una vegada iniciada, l'evolució temporal de la trajectòria està guiada únicament per les lleis de la Mecànica Clàssica.

Els valors de  $R_+$  i  $R_-$  serveixen per a conèixer la distància internuclear inicial  $R$  de la diatòmica, la posició de la qual es defineix fent ús de coordenades polars esfèriques ( $R$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$ ):

$$Q_1^0 = R \sin\Theta \cos\Phi, \quad Q_2^0 = R \sin\Theta \sin\Phi, \quad Q_3^0 = R \cos\Theta \quad (\text{VII.12})$$

Triant com a valor de la distància internuclear inicial o bé el valor de  $R_+$  o bé el de  $R_-$ , es simplifica l'elecció de les tres variables que ens queden ja que:

$$Q_1 P_1 + Q_2 P_2 + Q_3 P_3 = 0 \quad (\text{VII.13})$$

$$P^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = J(J+1) \hbar^2 / R_{\pm}^2 \quad (\text{VII.14})$$

Per tal d'especificar  $P_1^0$ ,  $P_2^0$ ,  $P_3^0$ , només cal fixar l'angle  $\eta$  entre el vector moment  $P$  i un vector triat amb la direcció perpendicular a l'eix molecular. Si aquest vector es defineix com  $R \times \kappa$ , on  $R$  té la direcció de l'eix molecular i  $\kappa$  és un vector unitari amb la direcció de l'eix  $z$ , resultarà:

$$\begin{aligned} P_1^0 &= -P (\sin\Phi \cos\eta + \cos\Phi \cos\Theta \sin\eta) \\ P_2^0 &= P (\cos\Phi \cos\eta - \sin\Phi \cos\Theta \sin\eta) \\ P_3^0 &= P \sin\Theta \sin\eta \end{aligned} \quad (\text{VII.15})$$

És a dir, ja que  $Q_4^0$ ,  $P_4^0$  i  $P_5^0$  són iguals a zero, les 9 variables que s'han d'inicialitzar són  $v_r$ ,  $b$ ,  $\rho$  o  $Q_6^0$ ,  $v$ ,  $J$ ,  $R$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$  i  $\eta$ . En l'estudi de trajectòries del sistema  $B(2P) +$

$OH(^2\Pi)$ , per a unes condicions especificades ( $v_r$ ,  $v$ ,  $J$ ) i considerant alternativament  $R_+$  i  $R_-$  com a distància internuclear de la diatòmica, la resta de condicions inicials han estat seleccionades utilitzant el mètode de Monte Carlo<sup>[24]</sup>.

#### VII.4.- Càlcul de les trajectòries.

Mitjançant una versió millorada<sup>[25]</sup> del programa CTAMYM<sup>[26]</sup> i utilitzant la funció d'energia potencial representada per l'equació (VI.II), s'ha dut a terme un càlcul de trajectòries quasiclàssiques. La integració de les equacions del moviment ha estat resolta numèricament combinant els dos algorismes Runge-Kutta order-predictor (quart grau) i order-corrector (onzè grau) amb un pas d'integració fixat ( $2,5 \cdot 10^{-17}$  s). Es va imposar la condició que la conservació de l'energia i del moment angular no donés un error superior al 0.01%. Ben aviat es va veure que les trajectòries són força complexes i de llarga durada (principalment a baixes energies). Una bona mostra de les trajectòries realitzades va ser sotmesa a una "back-integration" i la majoria d'elles tornaven a les condicions inicials. Això no obstant, cal dir que algunes d'elles mostraven una mala convergència quan es disminuïa el pas d'integració, fet que ja havia estat observat amb anterioritat<sup>[27]</sup>, principalment en superfícies amb pous força profunds.

Les diferents condicions inicials han estat triades de manera que es pugui estudiar la dependència de la secció eficaç amb l'energia relativa, l'efecte de la variació de l'energia vibracional i rotacional dels reactius en el valor de la secció eficaç de reacció i en les distribucions angulars i sobre tot la influència que poden tenir aquestes modificacions en el mode de reacció.

##### VII.4.1.- Seccions eficaces de reacció i dependència de la constant de velocitat amb la temperatura.

S'ha començat l'estudi amb el càlcul de les seccions eficaces de reacció a diferents valors inicials de l'energia relativa i amb la diatòmica  $OH(^2\Pi)$  en el seu nivell vibro-rotacional més poblat ( $v=0$ ,  $J=2$ ) i després s'ha continuat el càlcul modificant el valor inicial de les energies vibracional i rotacional.

La secció de reacció total en funció de l'energia relativa ve donada per:

$$S_r(E) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_r, v, J)}{N_t(E_r, v, J)} \quad (\text{VII.16})$$

on  $b_{\max}$  és el mínim paràmetre d'impacte per damunt del qual cap trajectòria no és reactiva, i  $N_r$  i  $N_t$  són el número de col·lisions reactives i totals respectivament. Per tal de fer una estimació de l'error en el càlcul de les seccions de reacció s'utilitza l'expressió següent:

$$\sigma_r = S_r \left( \frac{N_t - N_r}{N_t N_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII.17})$$

A la Taula VII.1 es donen els valors dels resultats obtinguts per al nivell vibro-rotacional de la molècula OH més poblat ( $v=0, J=2$ ).

TAULA.VII.1

Número de trajectòries, paràmetre d'impacte màxim i secció de reacció total. ( $OH(^2\Pi)$ ,  $v=0, J=2$ ).

$E_r/eV$	$N_t$	$N_r$	$b_{\max}/\text{Å}$	$S_r/\text{Å}^2$	$\sigma_r/\text{Å}^2$
0.005	728	505	5.70	70.8	1.7
0.025	496	368	5.00	58.3	1.5
0.030	663	491	4.90	55.9	1.3
0.040	749	566	4.70	52.4	1.1
0.060	667	484	4.70	50.4	1.2
0.080	900	667	4.60	49.3	1.0
0.100	604	459	4.50	48.3	1.1
0.200	636	454	4.45	44.4	1.1
0.300	844	600	4.30	41.3	0.9

La variació de la secció eficaç de reacció amb l'energia relativa es pot visualitzar millor amb l'ajut de la Figura VII.6.



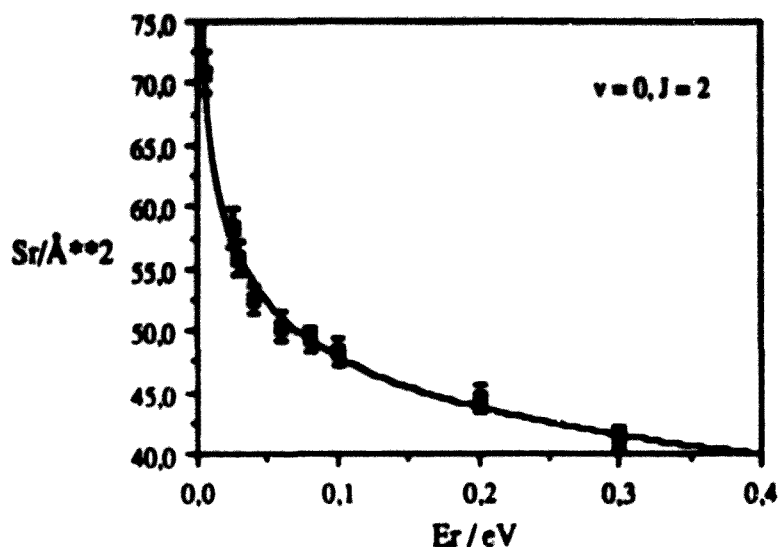


Figura VII.6.- Secció de reacció vs energia relativa.

L'ajust analític corresponent a la variació de la secció eficaç de reacció amb l'energia relativa es pot dur a terme mitjançant la següent funció:

$$S_r(E_r) = C E_r^{-d} \quad (\text{VII.18})$$

Fent un ajust lineal per mínims quadrats de la funció anterior, s'han calculat les constants  $C$  i  $d$ :

$$\ln S_r(E_r) = \ln C - d \ln E_r \quad (\text{VII.19})$$

obtenint-se els valors de  $C = 35.52 \text{\AA}^2(\text{eV})^d$  i  $d = 0.13$ .

Un comportament d'aquest tipus es preveu per a reaccions sense barrera en el camí de mínima energia. Per exemple, aquest mateix tipus de dependència de la secció eficaç de reacció amb l'energia la mostren, entre altres, els sistemes  $O(^1D) + H_2$ [28], treball en què s'ha utilitzat una superfície de potencial DIM, i  $O^+ + H_2$ [29,30], estudi en què s'ha emprat una superfície de potencial LEPS + ID[31].

Si tenim en compte que la velocitat tèrmica, per a l'estat  $(v, J)$  inicial estudiat, es pot

obtenir integrant la secció eficaç de reacció en funció de l'energia:

$$k_r(T) = \langle v_{rel} S_r \rangle = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(kT)^2} \int_0^{\infty} E_r S_r(E_r) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) dE_r \quad (\text{VII.20})$$

on  $\langle v_{rel} S_r \rangle$  és el promig de les distribucions de Maxwell-Boltzmann de les velocitats relatives (o de les energies de col·lisió) a la temperatura T, llavors si la secció eficaç ve donada per una expressió com la representada per l'equació (VII.18), fàcilment s'arriba a:

$$k_r(T) = C (8/\pi\mu)^{1/2} (kT)^{(1/2)-d} \Gamma(2-d) \quad (\text{VII.21})$$

on  $\Gamma(z)$  és l'anomenada funció gamma.

En les condicions estudiades la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura és del tipus:

$$k_r = K T^{0.3728} \quad (\text{VII.22})$$

on K ve donat per:

$$K = C (8/\pi\mu)^{\frac{1}{2}} k^{\left(\frac{1}{2}-d\right)} \Gamma(2-d) \quad (\text{VII.23})$$

També s'han calculat les seccions eficaces de reacció variant l'estat vibro-rotacional de la diatòmica OH, els resultats corresponents es poden veure a la Taula VII.2 per a un valor de l'energia relativa de 0.04 eV. S'ha triat aquest valor perquè és molt proper al valor de l'energia relativa mitja a una temperatura de 300 K ( $\langle E_r \rangle = 0.0388$  eV), i s'ha observat l'efecte de l'increment de l'energia vibracional, així com l'efecte de la variació de l'energia rotacional.

#### VII.4.1.1.- Efectes de les excitacions vibracional i rotacional sobre la secció eficaç.

De l'anàlisi dels resultats que es mostren a la Taula VII.2, i considerant el nivell rotacional més poblat de l'OH a la temperatura de 300 K ( $J=2$ ), es desprèn que l'excitació vibracional de la molècula de  $v=0$  a  $v=1$  pràcticament no fa canviar el valor de la secció eficaç ja que només es produeix un augment d'aproximadament l'1% que cau dins de la pròpia imprecisió dels càlculs.

TAULA VII.2

$N_t$ ,  $N_r$ ,  $b_{max}$  i  $S_r$  per a diferents estats vibro-rotacionals ( $v, J$ ) de la diàtòmica  $OH(^2\Pi)$ .  
 $E_r = 0.04$  eV.

	(0,0)	(0,2)	(0,6)	(0,8)	(1,2)
$N_t$	647	749	634	627	599
$N_r$	444	566	489	484	404
$b_{max} / \text{Å}$	5.2	4.7	4.8	4.9	5.0
$S_r / \text{Å}^2$	58.3	52.4	55.8	58.2	53.0
$\sigma_r / \text{Å}^2$	1.5	1.1	1.2	1.3	1.5

Tal i com es pot observar en la taula anterior, i malgrat que l'excitació vibracional no modifica el valor de la secció eficaç, el valor del paràmetre d'impacte màxim,  $b_{max}$ , creix en augmentar el contingut vibracional (passa de 4.7 Å a 5.0 Å), mentre que la probabilitat de reacció disminueixi aproximadament en un 10% amb l'excitació vibracional de reactius. El creixement de  $b_{max}$  amb l'energia vibracional està d'acord amb l'augment de l'amplitud de la vibració clàssica, ja que aquest fet fa que s'ampliï l'interval de paràmetres d'impacte reactius. Segons això podríem esperar que la secció eficaç reactiva augmentés notòriament, la qual cosa no passa ja que tal i com hem dit la probabilitat de reacció disminueix. Una possible interpretació d'aquest fet pot donar-se en base a les característiques fonamentals de la SEP emprada i del comportament de les trajectòries reactives. Tal i com veurem més endavant (apartat VII.4.5), la major part de les trajectòries reactives corresponen a un procés d'inserció de l'àtom de bor a l'enllaç de la molècula OH, fet que implica una forta distorsió del mateix, la qual cosa permet classificar la SEP com una superfície amb un pou retrassat i és ben conegut<sup>[32]</sup> que, en aquests tipus de superfícies, l'augment de l'energia vibracional desfavoreix la reactivitat, contràriament al que passa quan el pou és avançat. Sembla que en el cas que estem estudiant, els dos efectes esmentats (augment del paràmetre d'impacte i disminució de la reactivitat) pràcticament es compensen, amb la qual cosa la secció eficaç gairebé no canvia al variar l'energia vibracional del diàtom.

Pel que fa referència a l'efecte de l'energia rotacional sobre la reactivitat del sistema,

encara que no s'ha fet un estudi exhaustiu en aquest sentit, s'observa que l'excitació rotacional de la molècula de reactius inicialment fa disminuir el valor de la secció eficaç, mentre que excitacions superiors fan que la secció eficaç comenci a augmentar. És a dir, que  $S_R(J)$  sembla presentar un mínim per a un valor de  $J$ , o una energia rotacional, particular. Aquest tipus de comportament ha estat descrit amb anterioritat en la bibliografia i ha estat objecte d'estudis d'interpretació en els darrers anys<sup>[33]</sup>.

La disminució de la secció eficaç en augmentar  $J$ , per a valors prou petits de l'energia rotacional, pot interpretar-se en base de l'anomenat efecte d'orientació. En el sistema que estem estudiant, ja hem vist que el camí més afavorit és un camí del tipus no-col·lineal que implica la inserció de l'àtom de bor a l'enllaç de la diatòmica. Quan la molècula no gira, i a energies de col·lisió prou baixes (com és el cas d' $E_T = 0.04$  eV), a mesura que l'àtom atacant s'apropa, aquella té temps d'orientar-se segons el camí més favorable, però donant energia rotacional a la molècula hi ha una tendència a apartar-la d'aquest camí portant-la cap a configuracions que són més repulsives. És d'esperar que, en aquestes situacions, disminueixi la reactivitat del sistema mentre es va augmentant l'energia rotacional. Per a valors prou alts de l'energia de rotació, l'orientació afavorida serà accessible amb la mateixa probabilitat que qualsevol altre per als diferents  $J$  i, en conseqüència, a partir d'un cert valor de l'energia rotacional la reactivitat augmentarà amb  $J$ . En altres paraules, és com si degut a l'elevada velocitat de rotació l'anisotropia de la SEP en la vall d'entrada es perdés, almenys en part, i es sentís com un potencial promig. És l'anomenat efecte energètic.

El fet que la disminució inicial de la secció eficaç de reacció en funció de  $J$  és un efecte rotacional pot verificar-se per la presència d'un mínim en  $S_r(J)$  emprant un senzill model proposat per Sathyamurthy<sup>[34]</sup>. Segons aquest model el valor de  $J$  mínim per al nostre sistema es trobaria en  $J=4$  i segons el valor previst a partir del gràfic que es dona en la Figura VII.7, en que es mostra la variació de la secció eficaç en funció de  $J$ , es troba aproximadament a  $J=3$ , de manera que, a partir d'aquest valor mínim de  $J$ , augmentant l'energia rotacional s'ha d'observar un creixement de la reactivitat. Val a dir, que per a donar un valor de  $J$  mínim totalment fiable, caldria observar la variació de la reactivitat amb un conjunt de valors de  $J$  més ampli que l'estudiat.

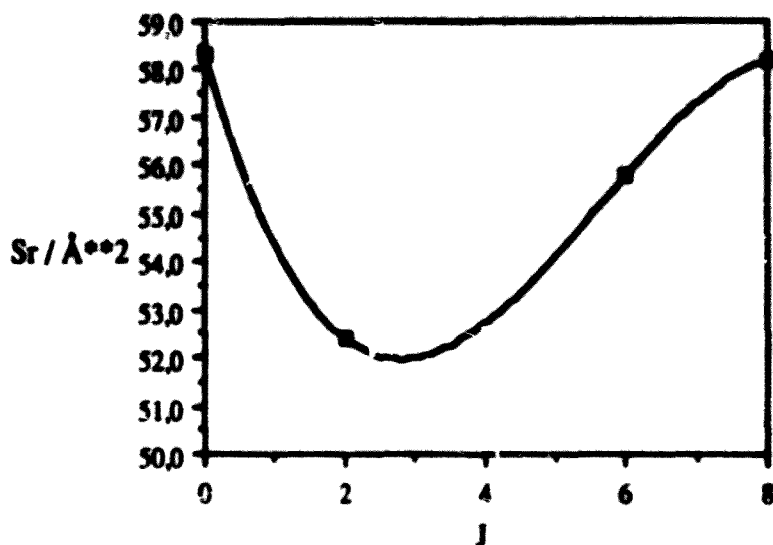


Figura VII.7.- Secció eficaç de reacció en funció de  $J$ .  $E_T=0.04$  eV.

#### VII.4.2.- Distribució angular dels productes.

Investigant la dependència angular de la secció de reacció en el sistema centre de masses (C.M.) es pot obtenir força informació sobre el mecanisme de reacció. És conegut<sup>[14]</sup> que l'observació d'una clara anisotropia per als productes, és senyal que la reacció no procedeix via la formació d'un complex de llarga vida, en canvi si la duració del procés reactiu és prou gran en comparació al període rotacional del possible intermedi, pot dir-se que s'ha perdut la memòria de la direcció inicial dels reactius i llavors la distribució angular presentarà simetria "forward"-"backward".

Les distribucions angulars de les molècules de producte a diferents energies de col·lisió vénen donades per el número de col·lisions reactives en què les molècules de productes surten dispersades en l'interval angular  $\Theta-\Theta+\Delta\Theta$  on  $\Theta$  és l'angle d'scattering (en el sistema C.M.) amb el 0 definit respecte la direcció d'avanç de l'àtom incident, i que es relacionen amb la secció de reacció per a definir les seccions polars<sup>[23,35]</sup> expressades per:

$$q_r(E_T, \Theta) = \pi b_{\max}^2 N_r(E_T, \Theta) / N(E_T) \Delta\Theta \quad (\text{VII.24})$$

i que es transformen fàcilment en les anomenades seccions diferencials polars donades per:

$$\sigma_r(E, \Theta) = q_r(E, \Theta) / 2\pi \sin\Theta \quad (\text{VII.25})$$

En les Figures VII.8 - VII.13 es poden veure les representacions de les seccions polars de reacció  $q_r(E, \Theta)$  enfront dels intervals de l'angle d' scattering  $\Theta$ , corresponents a diferents nivells vibro-rotacionals de la diatòmica OH i a diferents valors de l'energia relativa de col·lisió.

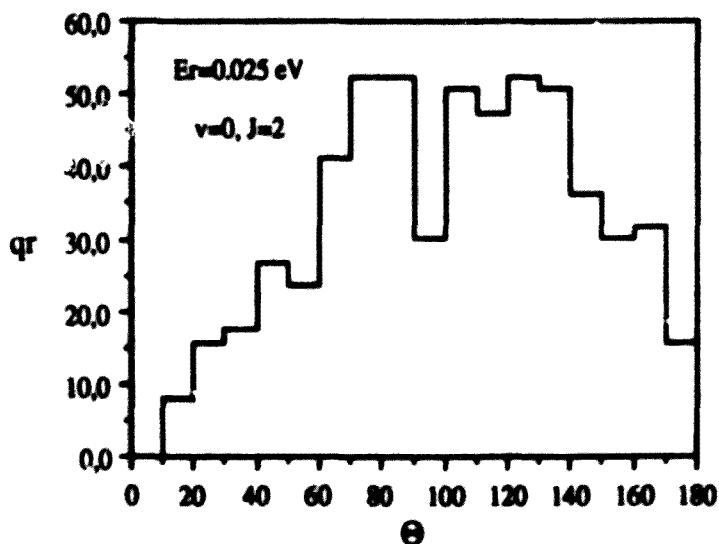
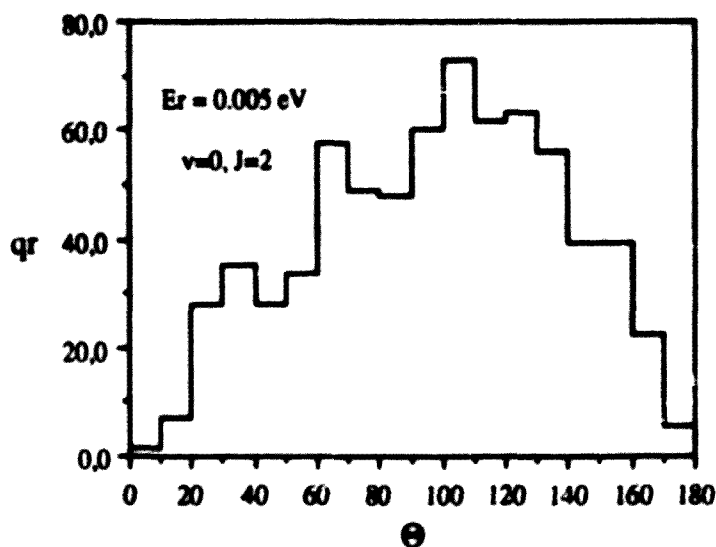


Figura VII.8.- Seccions polars de reacció enfront de l'angle d' scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{Å}^2/\text{°}$ ).

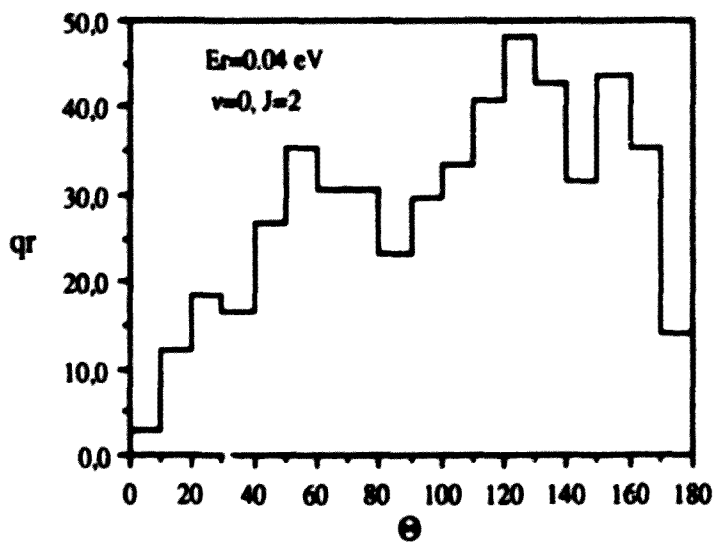
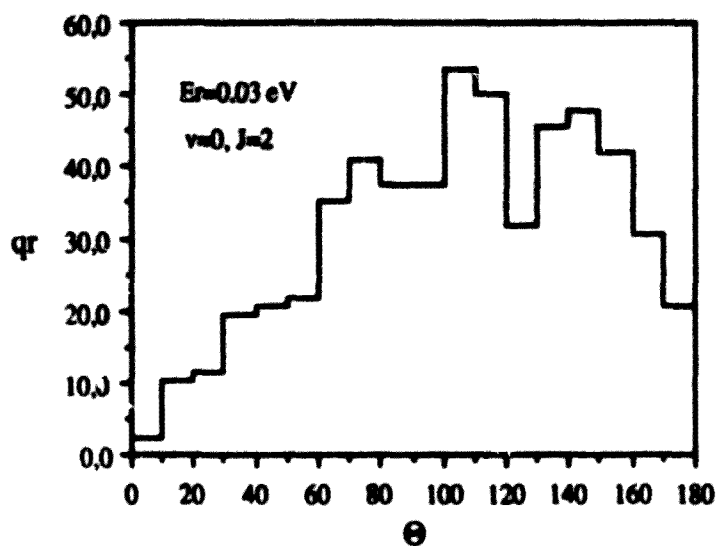


Figura VII.9.- Seccions polaritzades de reacció enfront de l'angle d'scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{Å}^2 / ^\circ$ ).

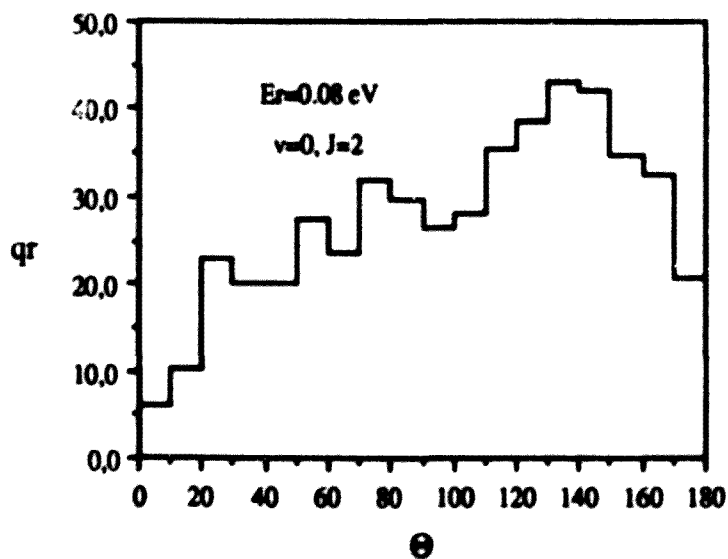
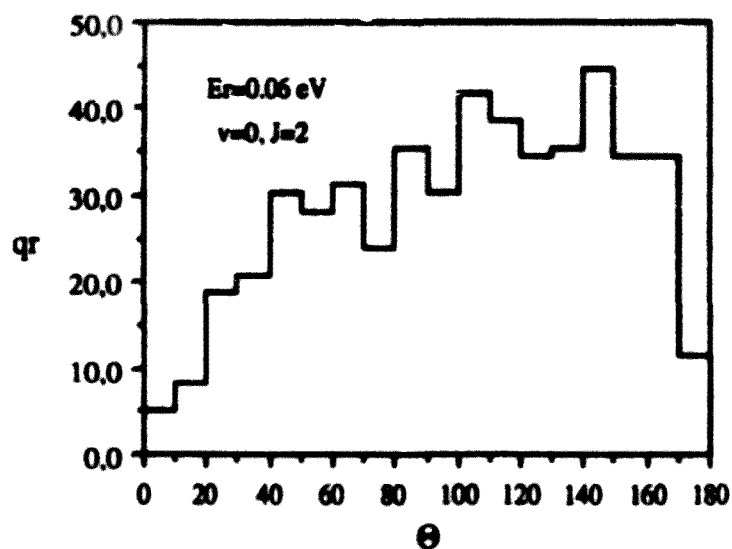


Figura VII.10.- Seccions polars de reacció enfront de l'angle d'scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{\AA}^2 / ^\circ$ ).



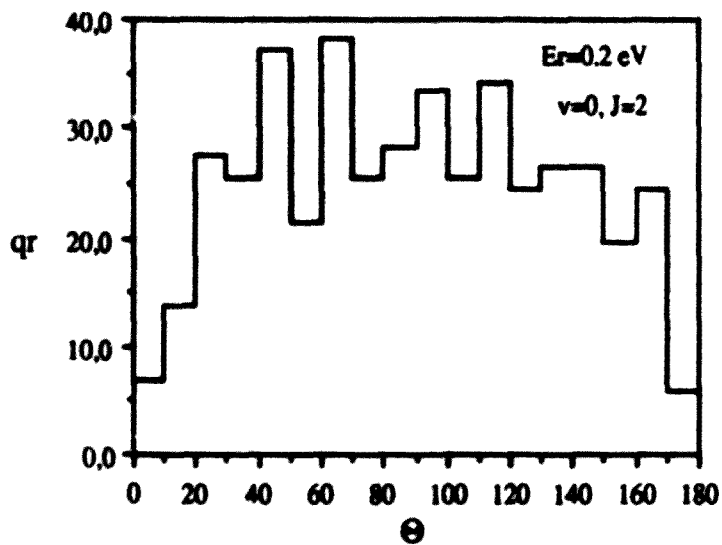
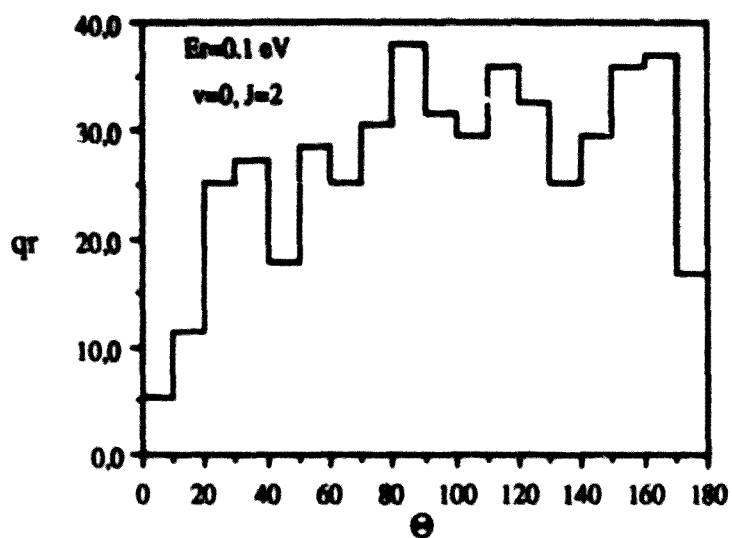


Figura VII.11.- Seccions polars de reacció enfront de l'angle d'scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{\AA}^2/\text{°}$ ).

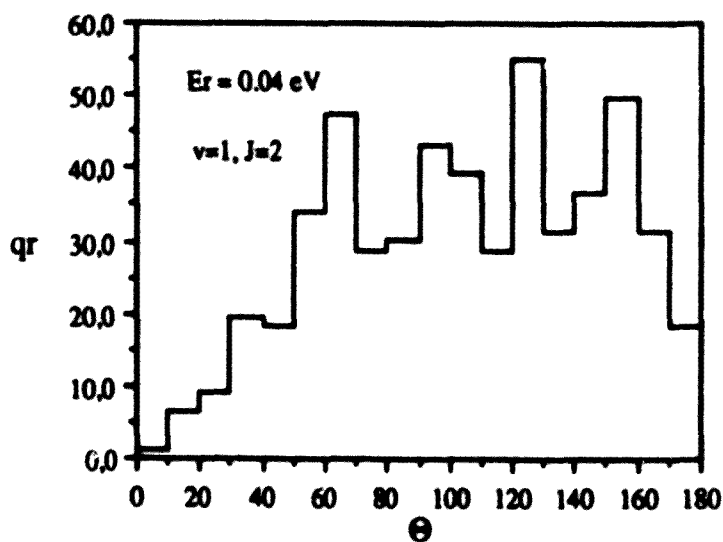
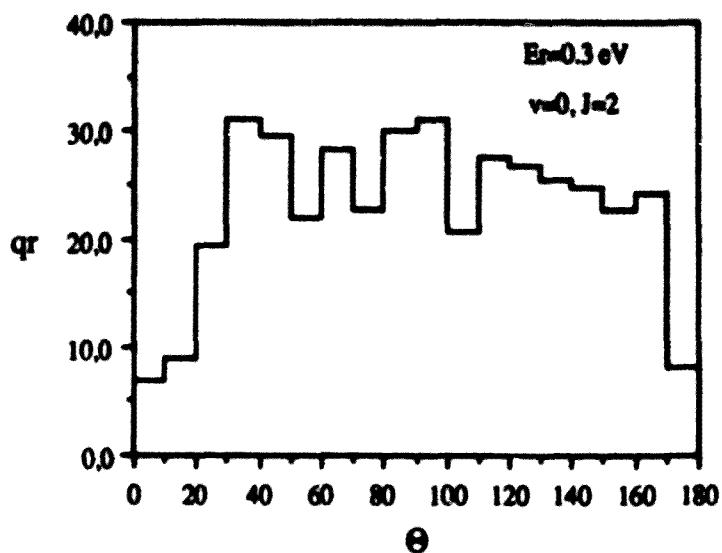


Figura VII.12.- Seccions polars de reacció enfront de l'angle d'scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{\AA}^2 / ^\circ$ ).

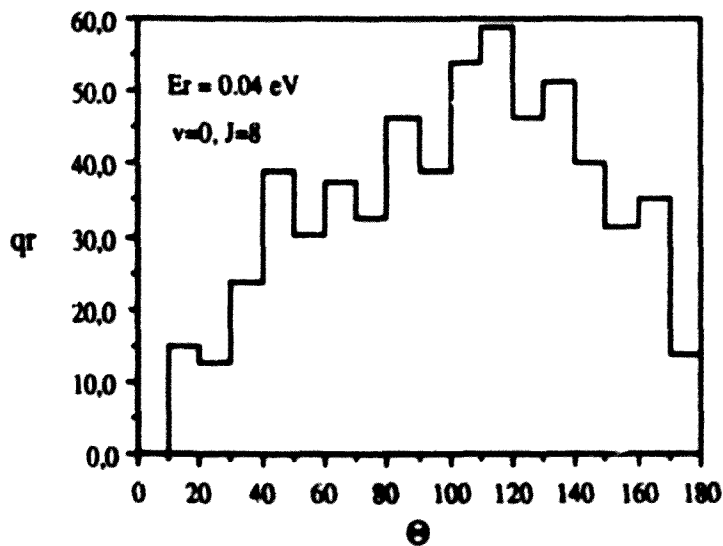
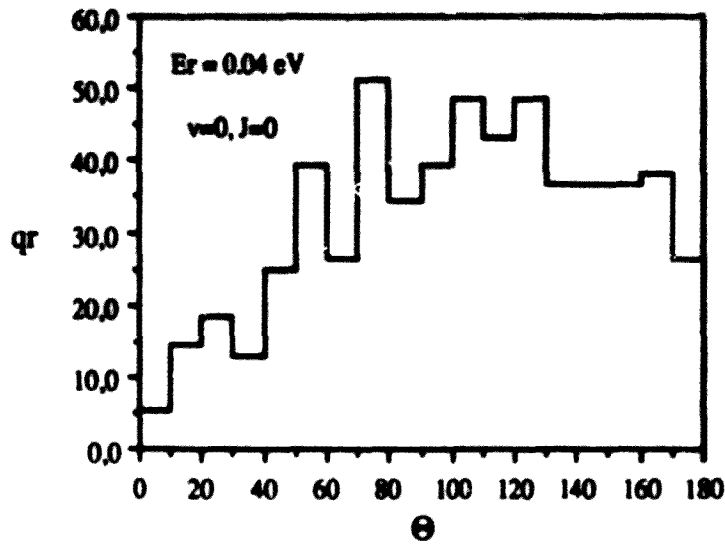


Figura VII.13.- Seccions polars de reacció enfront de l'angle d'scattering per a les condicions que s'indiquen. ( $\Theta$  ve donat en graus i  $q_r$  en  $0.1 \times \text{\AA}^2/\text{°}$ ).

La distribució angular calculada presenta en qualsevol cas un lleuger predomini de caràcter "backward" encara que en molts d'ells és gairebé simètrica al voltant dels  $90^\circ$ . Aquest predomini del caràcter "backward" és més acusat a baixes energies de col·lisió.

Cal observar que la simetria de la distribució angular de productes té tendència a augmentar considerablement quan s'incrementa l'energia de col·lisió, així com en l'interval d'energies relatives comprès entre 0.005 i 0.08 eV la relació "forward"- "backward" ( $f/b$ ) no supera en cap cas el valor de 0.7, augmenta fins a 0.77 quan l'energia és igual a 0.1 eV i arriba als valors de 0.96 i 0.95 quan l'energia passa a valer 0.2 i 0.3 eV respectivament.

Quan es varia l'estat rotacional de la diatòmica OH, per  $E_r = 0.04$  eV i  $v = 0$ , la relació  $f/b$  no canvia gairebé gens, mentre que l'augment de l'energia vibracional porta a una lleugera disminució de la simetria en la distribució angular de les molècules de producte, augmentant el caràcter "backward". A la Taula VII.3 es poden veure els resultats obtinguts per a les relacions "forward"- "backward".

TAULA VII.3

Relacions  $f/b$  obtingudes en les condicions especificades.

$E_r$ / eV	(v,J)	$f/b$
0.005	(0,2)	0.68
0.025	(0,2)	0.69
0.030	(0,2)	0.55
0.040	(0,2)	0.62
0.060	(0,2)	0.67
0.080	(0,2)	0.63
0.100	(0,2)	0.77
0.200	(0,2)	0.96
0.300	(0,2)	0.95
0.040	(0,0)	0.64
0.040	(0,5)	0.67
0.040	(0,8)	0.64
0.040	(1,2)	0.58

A excepció dels resultats corresponents als valors més alts de l'energia estudiada, la simetria f/b no és prou acusada. Hi ha una clara tendència cap al predomini "backward" que es va perdent a mesura que l'energia relativa de col·lisió augmenta, tal i com és d'esperar. Aquesta lleugera asimetria en les distribucions angulars ha estat observada en altres estudis tant de tipus teòric<sup>[28-30]</sup> com experimentals<sup>[36]</sup>, encara que en la majoria d'ells la dispersió predominant és la "forward". Aquesta manca de simetria és explicada en base a l'existència de complexos de curta vida anomenats "oculating complexes", els quals tenen un temps de vida mitjà de l'ordre d'un període rotacional<sup>[14,37,38]</sup> que no és suficient per a que els productes hagin perdut tota la memòria de la direcció del vector velocitat relativa inicial,  $v_r$ , amb la qual cosa part de la simetria f/b es perd.

#### VII.4.3. - Període rotacional del complex de col·lisió i temps mig de les trajectòries reactives.

Si en apropar-se els reactius es forma un complex, amb el temps de vida prou gran per a dur a terme unes quantes rotacions abans de dissociar, els productes sortiran dispersats simètricament tal i com ja s'ha indicat. Tanmateix, en aquest estudi només s'ha pogut observar la dispersió simètrica dels productes a partir d'un cert valor de l'energia relativa de col·lisió.

En l'estudi del sistema  $O(^1D) + H_2$ , Whitlock<sup>[28]</sup> i altres descriuen aquest fet, en base a que a baixes energies de col·lisió, la reacció té lloc a través de la formació d'un complex amb un temps de vida més petit que el període rotacional mentre que en augmentar l'energia hi ha una transició cap a la formació d'un complex de vida més llarga.

En el sistema que s'està estudiant també sembla que pugui passar el mateix i aquest fet es pot entendre millor comparant el valor del període rotacional a diferents condicions, amb la durada de les trajectòries reactives.

El període rotacional complet del possible complex de col·lisió està definit per la següent expressió<sup>[28]</sup>:

$$\tau_r = \frac{2\pi I}{(2\mu E_c)^{1/2} (b)} \quad (\text{VII.26})$$

on  $I$  és el seu moment d'inèrcia,  $\mu$  és la massa reduïda dels reactius,  $E_r$  és l'energia relativa de col·lisió i  $\langle b \rangle$  el paràmetre d'impacte mig del procés reactiu. Tenint en compte els valors del moment d'inèrcia i de la massa reduïda:

$$I = 44.8167 \text{ uma bohr}^2, \mu_{B,OH} = 6.6085 \text{ uma.}$$

es poden calcular fàcilment els períodes rotacionals del complex per a cada valor estudiat de l'energia relativa inicial. Els resultats obtinguts per al nivell vibro-rotacional (0,2) de la diatòmica OH es poden veure a la Taula VII.4 conjuntament amb els temps mitjos de les trajectòries reactives  $\langle \tau \rangle$ .

TAULA VII.4

$\langle b \rangle$ ,  $\langle \tau \rangle$ ,  $\tau_r$  i  $\langle \tau \rangle / \tau_r$  corresponent al nivell vibro-rotacional més poblat de la diatòmica OH

$E_r$ / eV	$\langle b \rangle$ / Å	$\langle \tau \rangle$ / ps	$\tau_r$ / ps	$\langle \tau \rangle / \tau_r$
0.005	3.6277	1.3543	0.8608	1.5733
0.025	3.1617	0.7802	0.4417	1.7663
0.030	3.1506	0.7196	0.4046	1.7785
0.040	3.0906	0.6629	0.3572	1.8558
0.060	2.9773	0.6044	0.3028	1.9960
0.080	3.1203	0.5663	0.2502	2.2634
0.100	3.0681	0.5333	0.2276	2.3431
0.200	2.7768	0.4672	0.1778	2.6277
0.300	2.6968	0.4389	0.1495	2.9358

Els resultats anteriors permeten entendre perquè la distribució angular a energies més altes presenta una major simetria. Els temps de les trajectòries reactives inclouen el temps de vida del complex de col·lisió, però encara que els temps mitjos d'aquestes trajectòries augmentin disminuint l'energia relativa de col·lisió, com que el període rotacional del complex també depèn de l'energia inicial, resulta que la relació  $\langle \tau \rangle / \tau_r$  es fa més gran a

mesura que l'energia augmenta i això implica que a mesura que l' $E_T$  creix, l'intermedi podrà fer més rotacions abans de dissociar en productes, és a dir, que el complex tindrà més temps per a oblidar la direcció del vector velocitat relativa inicial,  $v_r$ .

A la Taula VII.5 es mostren els resultats obtinguts per als períodes rotacionals, temps i paràmetres d'impacte mitjos de les trajectòries reactives corresponents a diferents nivells vibro-rotacionals ( $v, J$ ) de la diatòmica OH a una energia relativa inicial de 0.04 eV.

TAULA VII.5

$\langle b \rangle$ ,  $\langle \tau \rangle$ ,  $\tau_r$  i  $\langle \tau \rangle / \tau_r$   $E_T = 0.04$  eV

( $v, J$ )	$\langle b \rangle / \text{Å}$	$\langle \tau \rangle / \text{ps}$	$\tau_r / \text{ps}$	$\langle \tau \rangle / \tau_r$
(0,0)	3.0016	0.6935	0.3678	1.8955
(0,2)	3.0906	0.6629	0.3572	1.8558
(0,8)	3.2455	0.6225	0.3402	1.8298
(1,2)	3.087	0.6470	0.3575	1.8098

En cadascun dels resultats anteriors  $\langle \tau \rangle / \tau_r < 2.0$ , la qual cosa pot explicar el comportament observat en les respectives distribucions angulars.

Malgrat que en aquests comentaris, realment el que s'està considerant és el temps que triguen les trajectòries per a passar de reactius a productes i no pas el temps durant el qual els tres àtoms estan prou junts per a poder considerar que s'ha format un complex, analitzant les representacions gràfiques d'una part de les trajectòries calculades ( $\approx 10\%$ ) es veu que en la majoria dels casos, sobretot quan la relació  $\langle \tau \rangle / \tau_r$  és prou gran, el temps en què els tres àtoms estan junts constitueix una fracció molt important del temps total de col·lisió.

A les Figures VII.14 - VII-17 pot observar-se el número de trajectòries reactives enfront del temps de col·lisió per a les condicions que s'indiquen. En cada un dels gràfics es pot comprovar que el màxim que presenten correspon a un temps superior al període

rotacional (Taula VII.4).

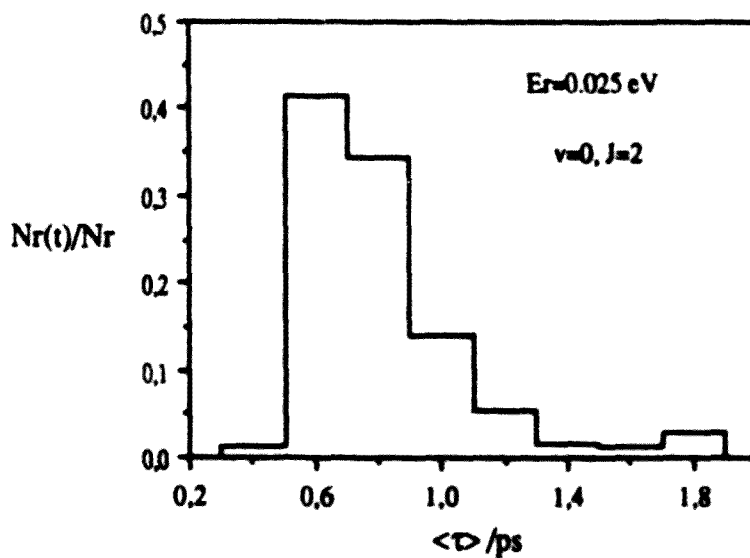
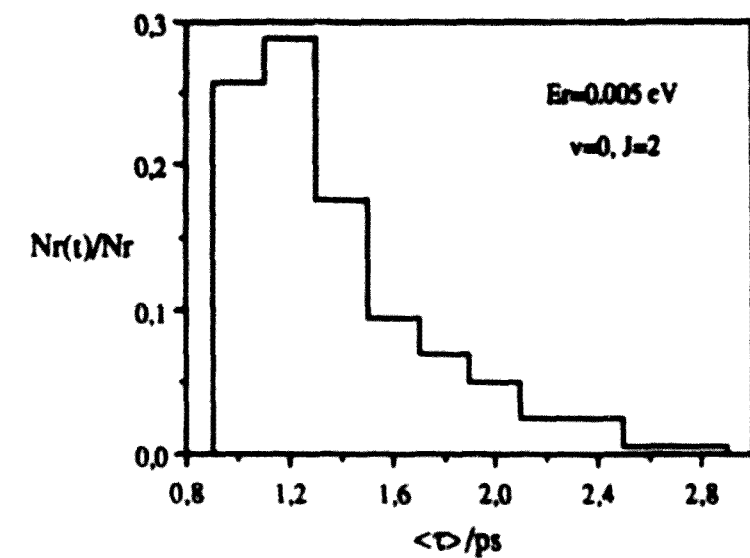


Figura VII.14.- Fracció de trajectòries reactives enfront del temps mig de col·lisió per a les condicions indicades.



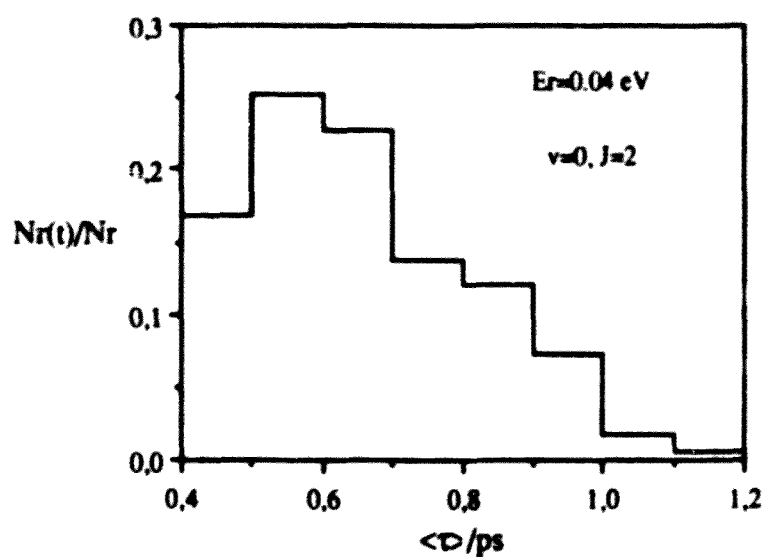
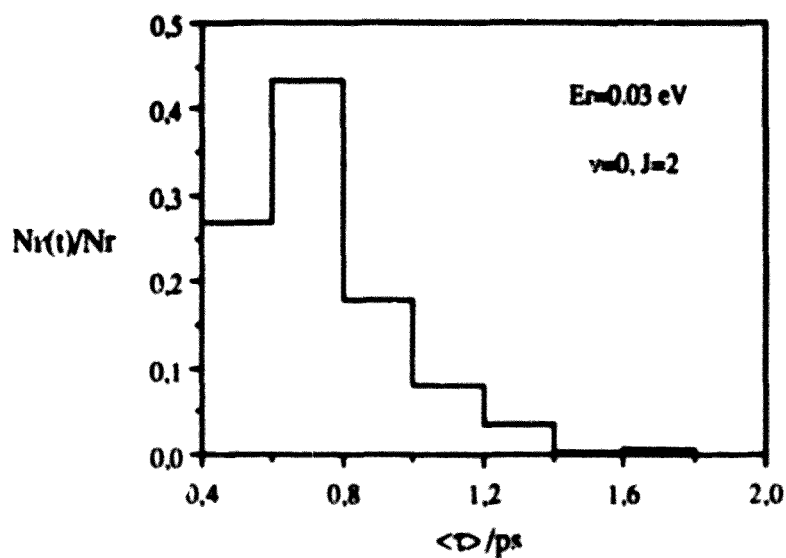


Figura VII.15.- Fracció de trajectòries reactives enfront del temps mig de col·lisió per a les condicions indicades.

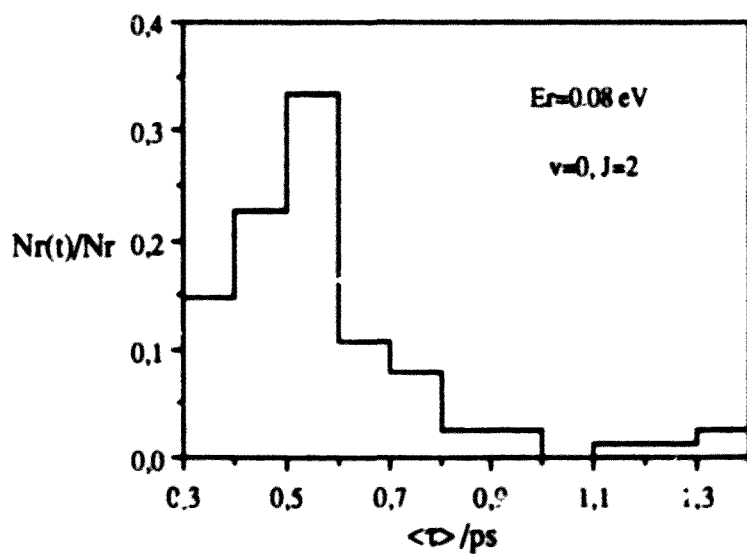
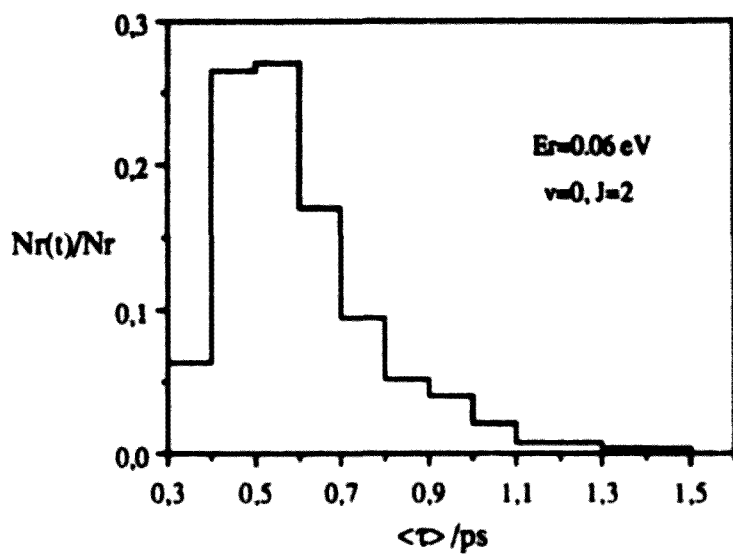


Figura VII.16.- Fracció de trajectòries reactives enfront del temps mig de col·lisió per a les condicions indicades.

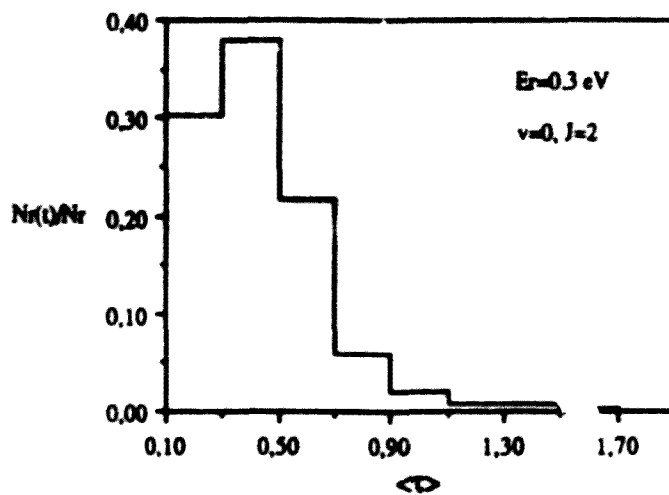
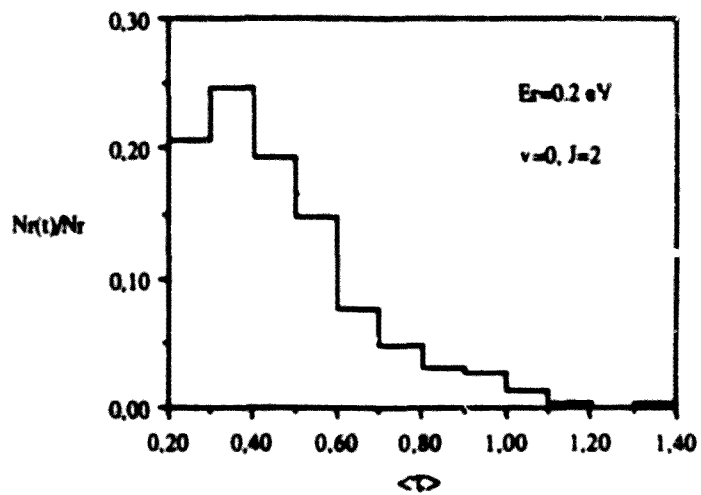
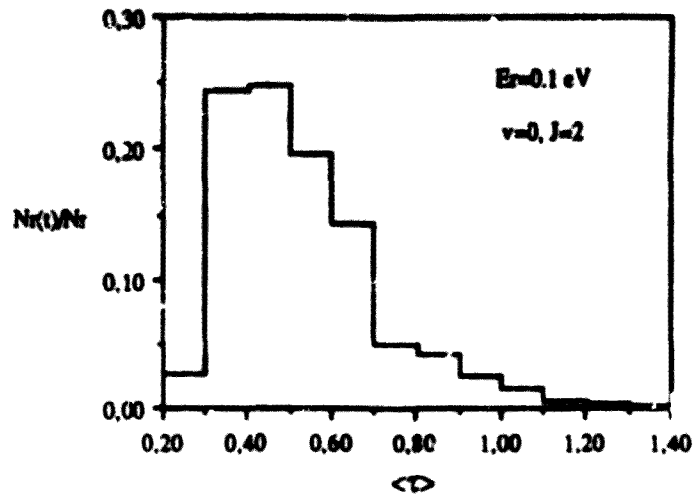


Figura VII.17.- Fracció de trajectòries reactives enfront del temps mig de col.lisió per a les condicions indicades.

Les representacions gràfiques d'algunes de les trajectòries analitzades es poden veure a les figures VII.18 - VII.26 on es pot observar, tal i com s'ha assenyalat, que en la majoria de les trajectòries els tres àtoms romanen un a la vora de l'altre prou temps per a poder considerar que s'ha format un complex de col·lisió, encara que poques d'elles porten a la formació d'un complex de llarga vida. Les línies contínues fan referència a la variació de les distàncies i la discontinua a la variació de l'angle H-B-O.

$$E_v = 0.025 \text{ eV} \quad v = 0, J = 2$$

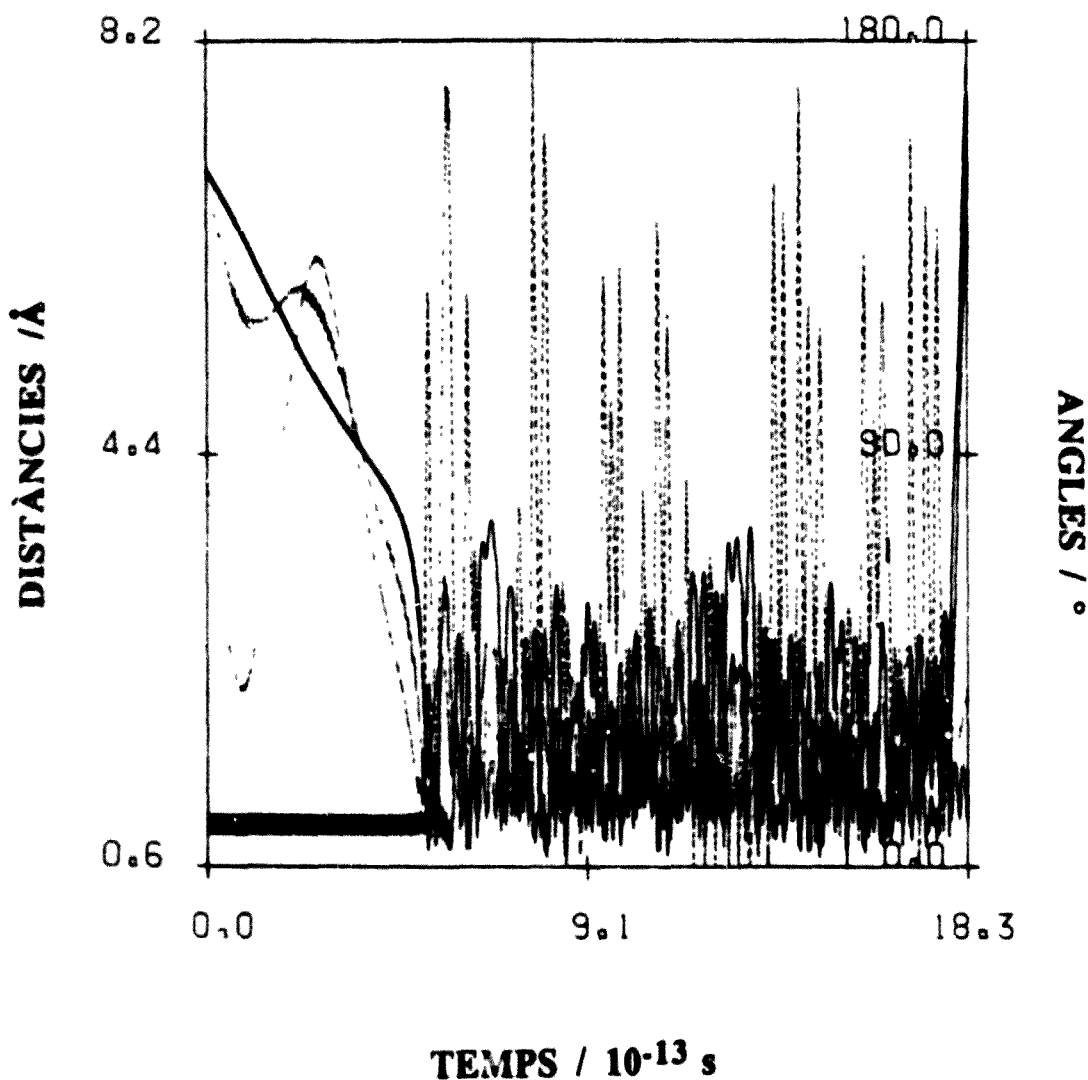


Figura VII.18.- Trajectòria reactiva de llarga durada.

$E_r = 0.025 \text{ eV}$  ,  $v = 0$  ,  $J = 2$

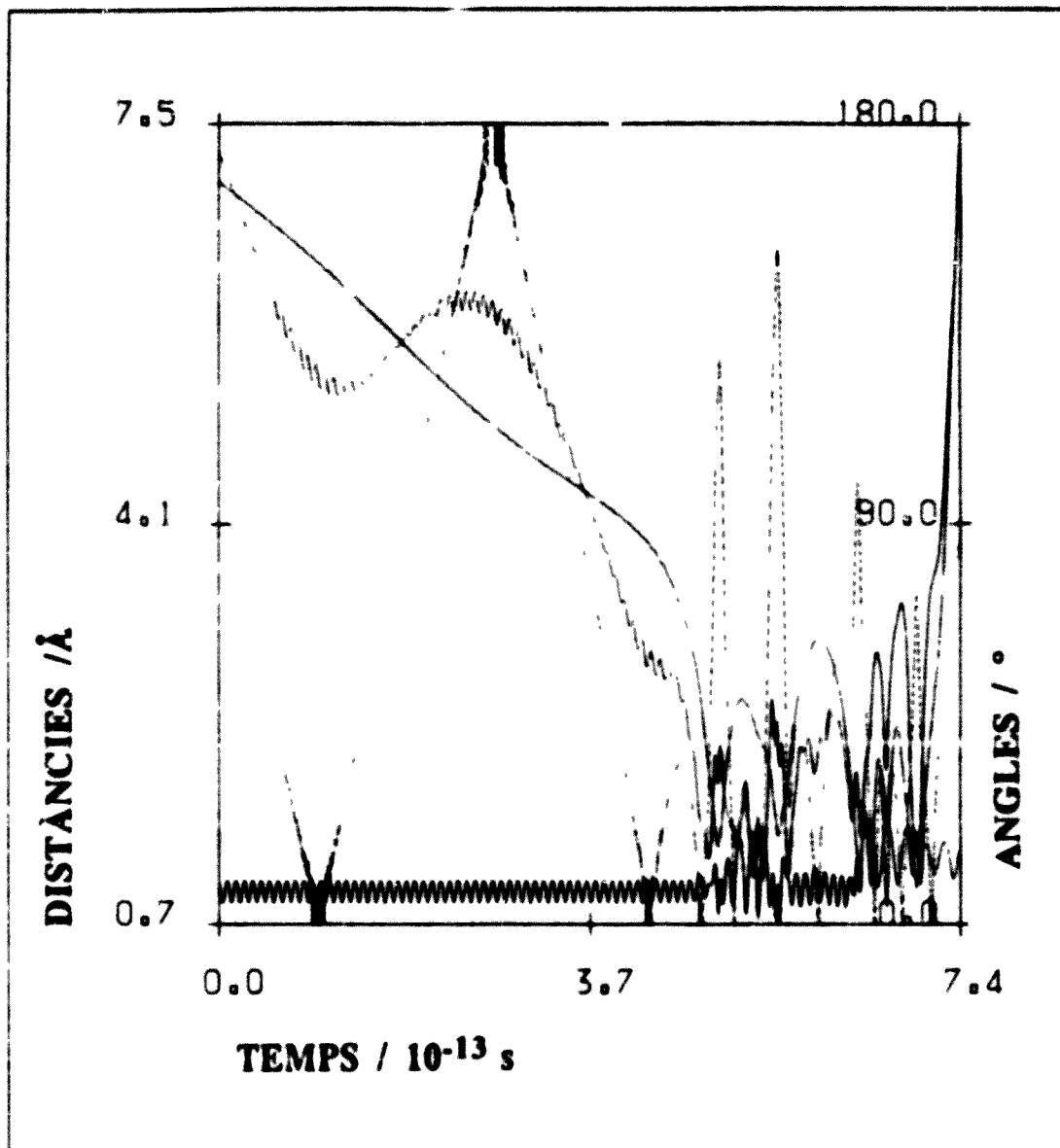


Figura VII.19.- Trajectòria reactiva.

$$E_T = 0.025 \text{ eV}, v = 0, J = 2$$

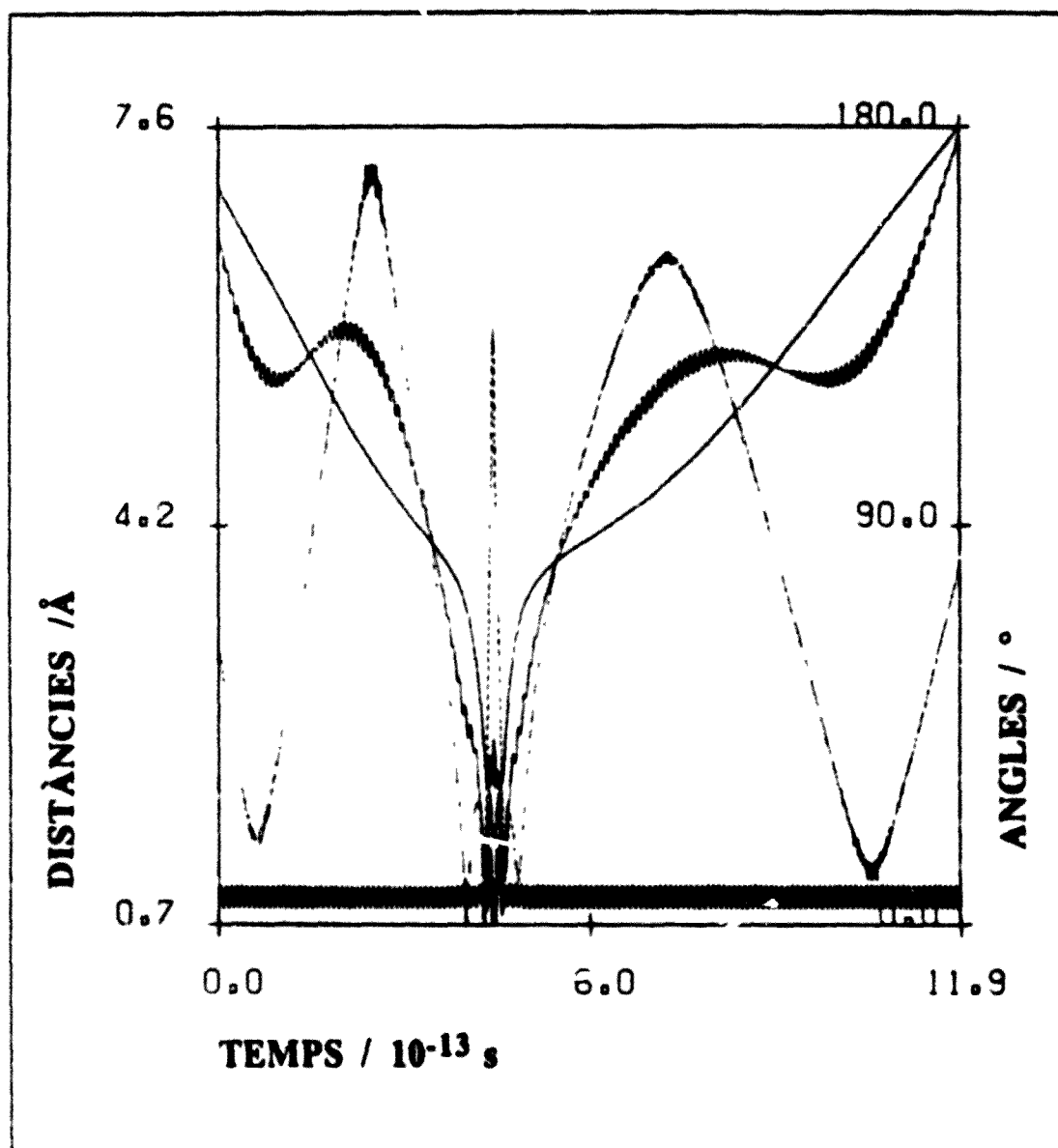


Figura VII.20.- Trajectòria no reactiva.

$E_r = 0.04 \text{ eV}, v = 0, J = 2$

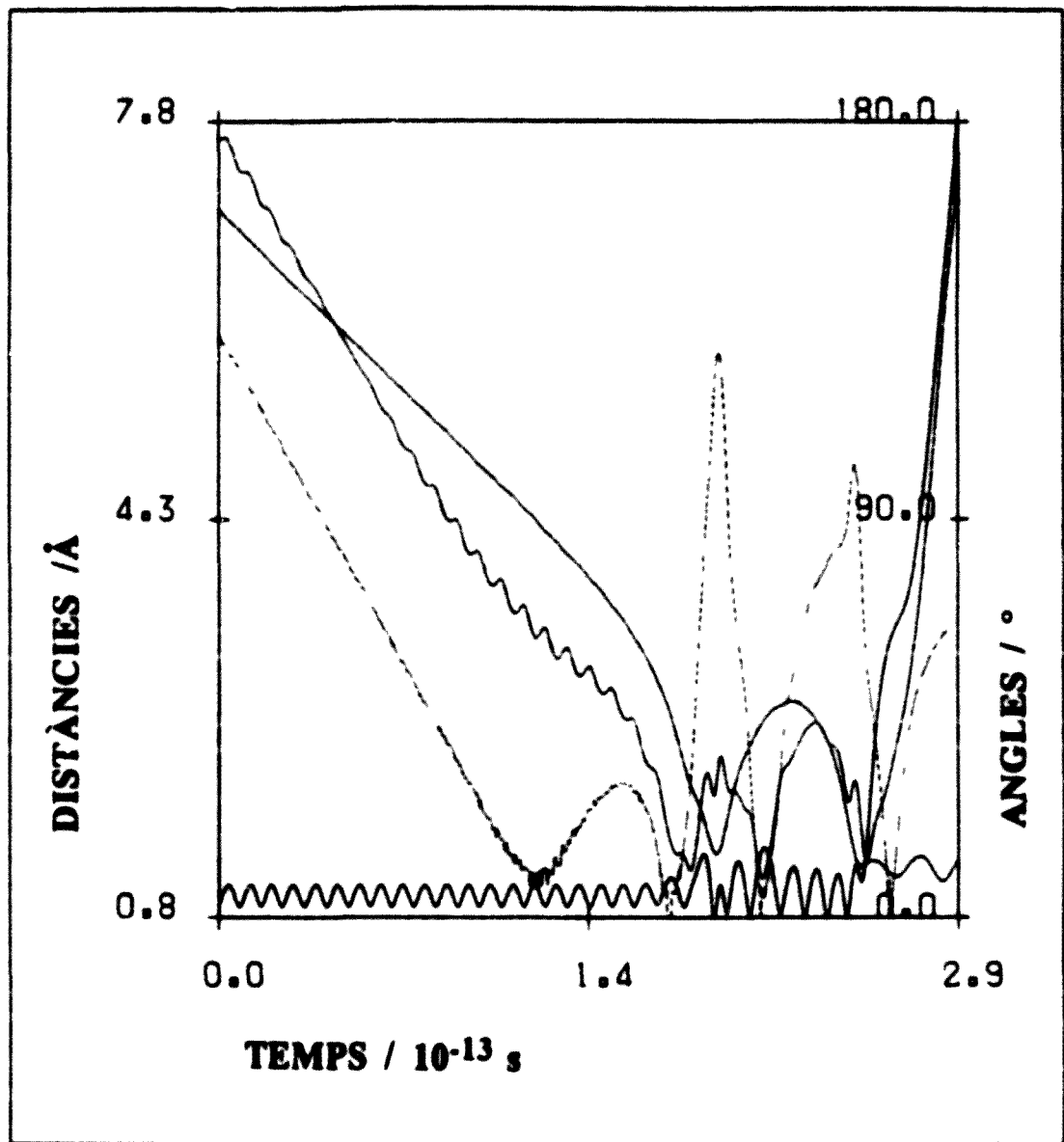


Figura VII.21.- Trajectòria reactiva de curta durada.

$$E_r = 0.08 \text{ eV}, v = 0, J = 2$$

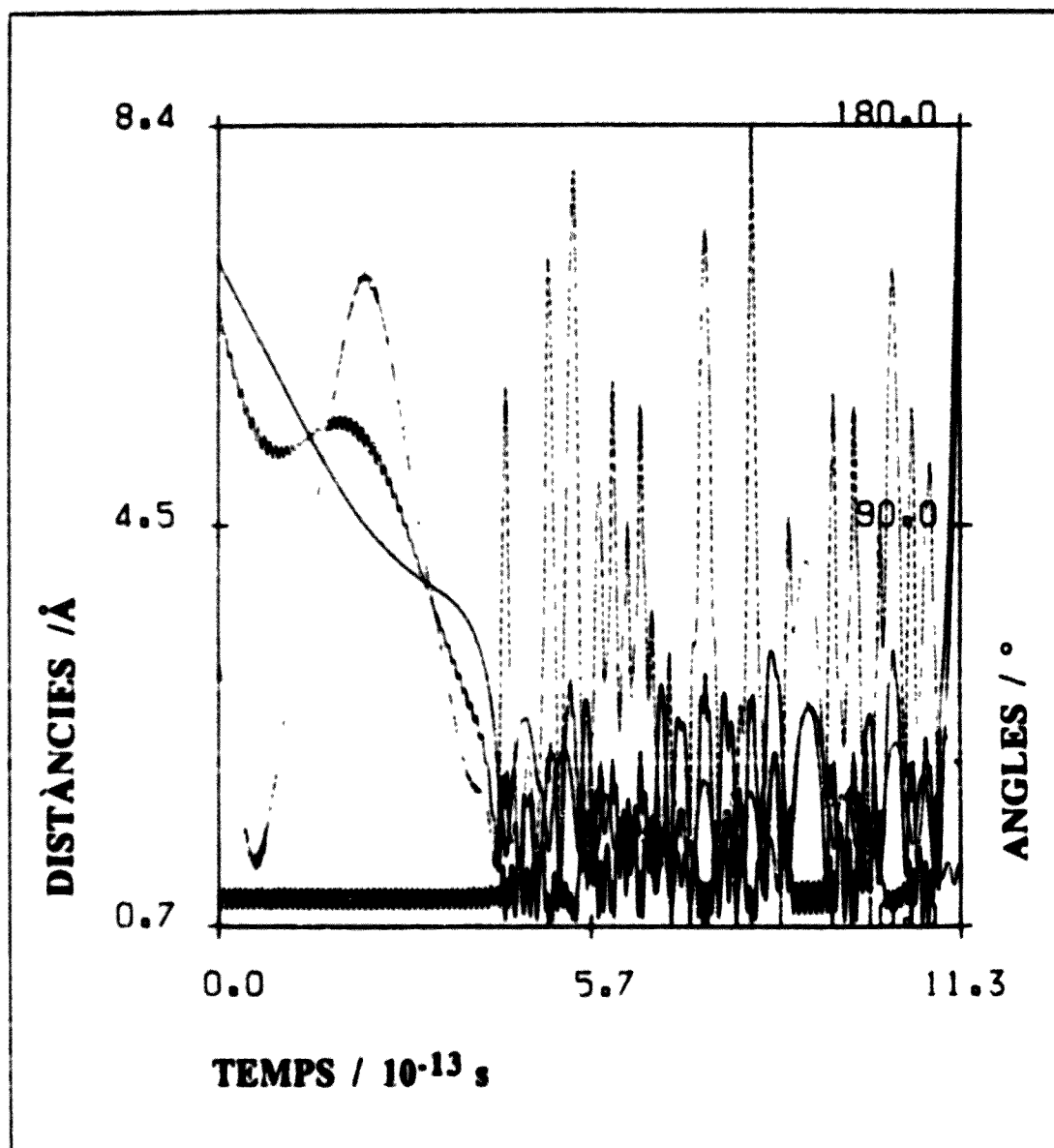


Figura VII.22.- Trajectòria reactiva de llarga durada.



$E_T = 0.08 \text{ eV}$  ,  $v = 0$ ,  $J = 2$

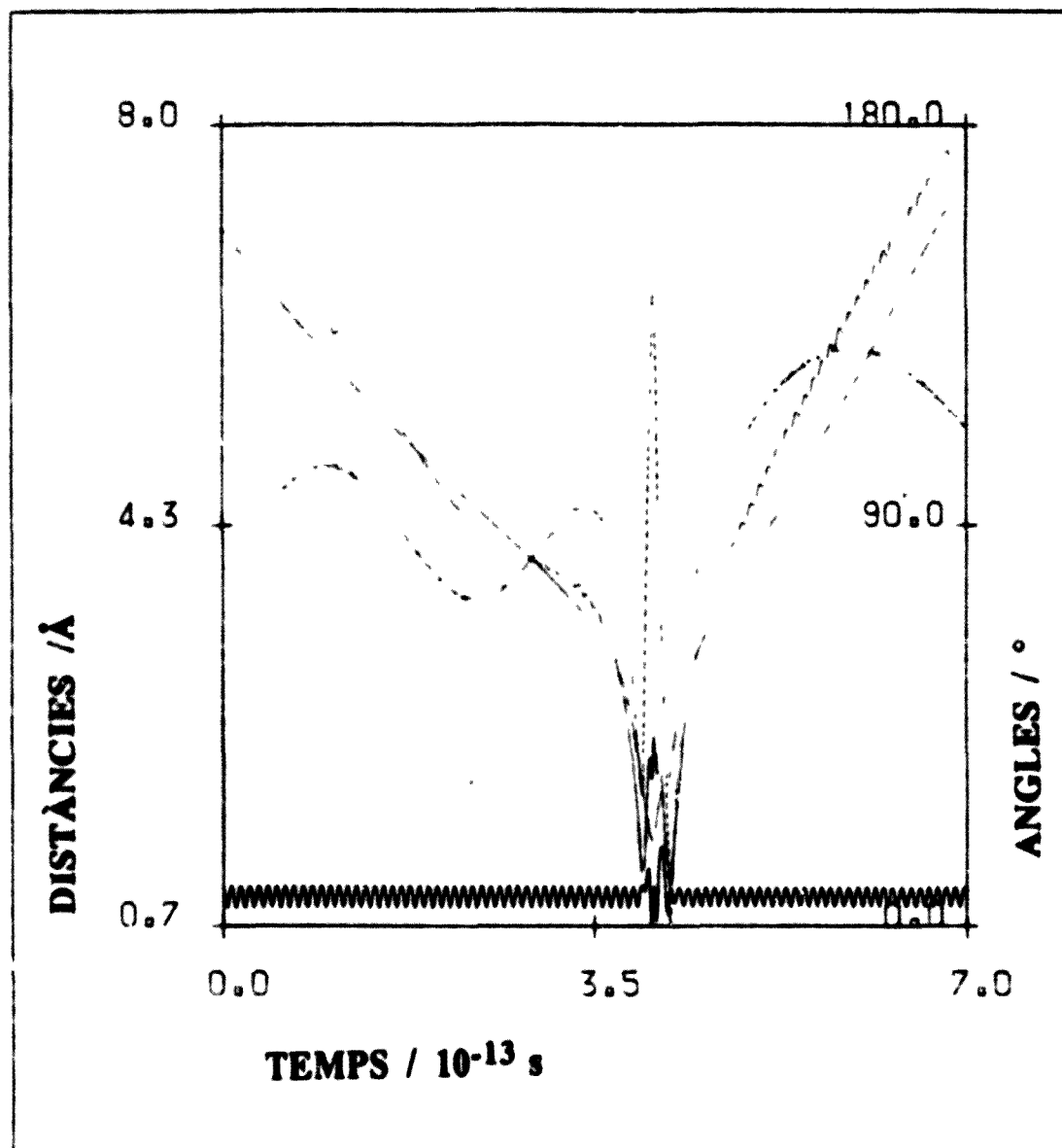


Figura VII.23.- Trajectòria no reactiva.

$$E_T = 0.2 \text{ eV}, v = 0, J = 2$$

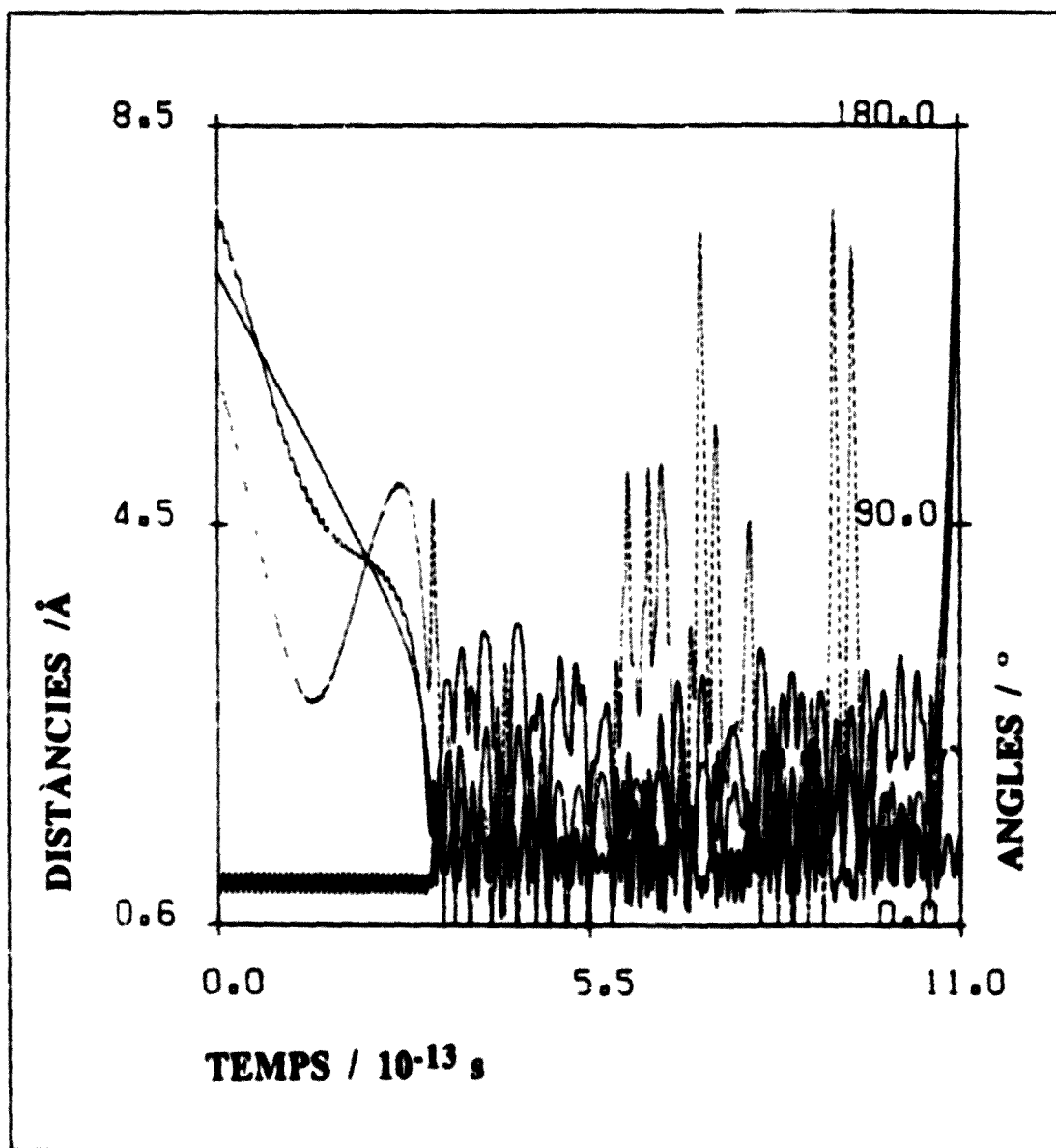


Figura VII.24.- Trajectòria reactiva de llarga durada.

$E_T = 0.2 \text{ eV}$ ,  $v = 0, J = 2$

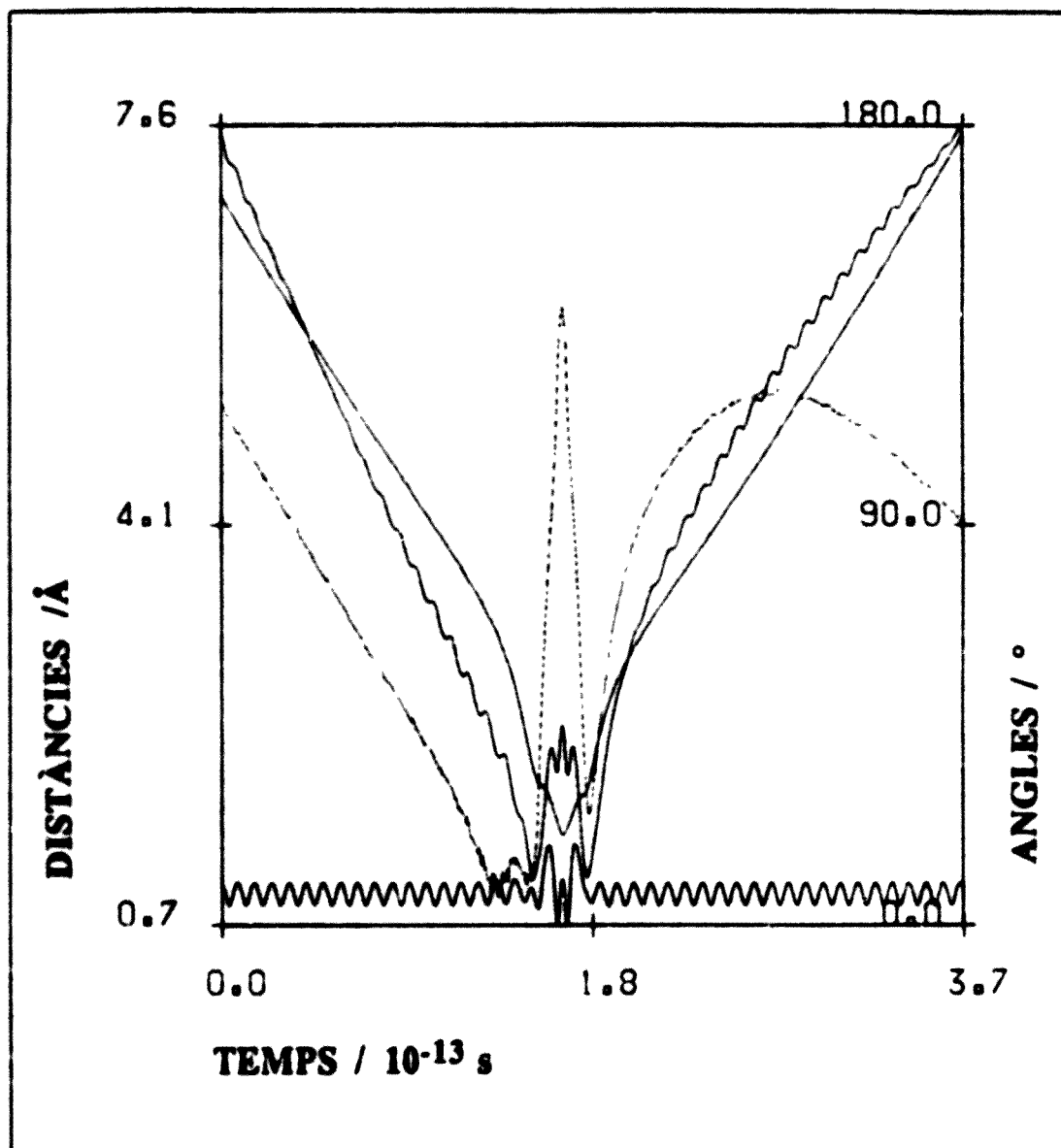


Figura VII.25.- Trajectòria no reactiva.

$E_T = 0.3 \text{ eV}, v = 0, J = 2$

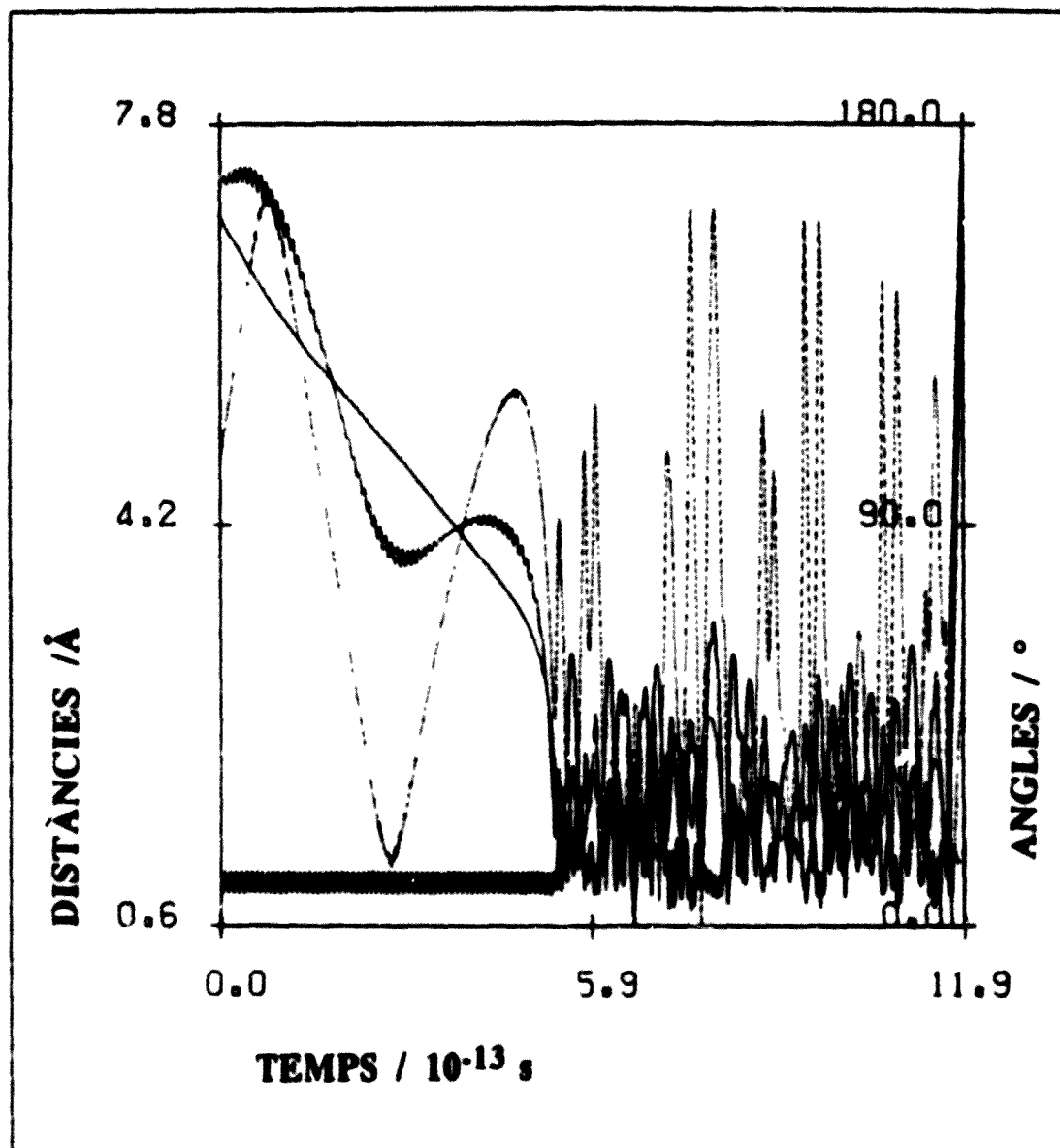


Figura VII.26.- Trajectòria reactiva de llarga durada.

VII.4.4.- Distribució energètica dels productes.

Si representem per  $\Delta\epsilon$  l'exoergicitat de la reacció, l'energia accessible vindrà expressada mitjançant:

$$E_{\text{acc}} = E_T + E_{\text{int}} + \Delta\epsilon = E'_T + E'_{\text{int}} \quad (\text{VII.27})$$

on  $E_T$  i  $E_{\text{int}}$  són, respectivament, les energies translacional relativa i interna dels reactius i  $E'_T$  i  $E'_{\text{int}}$  representen l'energia translacional i interna de productes, respectivament.

En els apartats anteriors s'ha pogut veure la gran importància de l'energia en la dinàmica del canvi químic ja que, és necessària per a que la reacció tingui lloc, determina el valor de la secció eficaç de reacció i governa els detalls de la trajectòria. En aquest apartat es parlarà sobre com es reparteix l'energia entre els diferents graus de llibertat dels productes. A la Taula VII.6 es mostren els resultats d'aquesta repartició en termes dels valors mitjos de cada una de les energies així com en percentatge d'energia accessible.

TAULA VII.6

Repartició de l'energia accessible en els productes . Entre parèntesi es donen els %

$E_T$ /eV	(v,J)	$E_{\text{acc}}$ /eV	$\langle E'_T \rangle$ /eV	$\langle E'_{\text{int}} \rangle$ /eV
0.005	(0,2)	3.873	2.482 (64.1%)	1.391 (35.9%)
0.025	(0,2)	3.893	2.390 (61.4%)	1.503 (38.6%)
0.030	(0,2)	3.898	2.523 (64.7%)	1.375 (35.3%)
0.040	(0,2)	3.908	2.528 (64.7%)	1.380 (35.3%)
0.060	(0,2)	3.928	2.530 (64.4%)	1.397 (35.6%)
0.080	(0,2)	3.948	2.532 (64.2%)	1.416 (35.8%)
0.100	(0,2)	3.968	2.595 (65.4%)	1.372 (34.6%)
0.200	(0,2)	4.068	2.638 (64.8%)	1.430 (35.2%)
0.300	(0,2)	4.168	2.648 (63.5%)	1.520 (36.5%)
0.040	(0,0)	3.907	2.357 (60.3%)	1.550 (39.7%)
0.040	(0,6)	3.995	2.614 (65.4%)	1.381 (34.6%)
0.040	(0,8)	4.037	2.677 (66.3%)	1.360 (33.7%)
0.040	(1,2)	4.411	2.597 (58.9%)	1.812 (41.1%)

Excepte pel nivell vibro-rotacional (1,2) de la diatòmica OH, sempre es canalitza al voltant d'un 65 % de l'energia accessible en energia translacional de productes. Encara que aquest percentatge tendeix a disminuir lleugerament mentre s'augmenta l'energia de col·lisió, en tot l'interval d'energies s'acompleix que  $\langle E'_v \rangle = 1.8 \langle E'_{int} \rangle$ , menys quan en  $E_T = 0.025$  eV, en que  $\langle E'_v \rangle = 1.6 \langle E'_{int} \rangle$ . A la Taula VII.7 es dona la distribució de l'energia interna en vibració i rotació, així com el valor de  $J$  mig,  $\langle J' \rangle$ , i el nivell vibracional  $v'$  més poblat,  $v'_{mp}$  per a productes.

TAULA.VII.7

Distribució de l'energia interna,  $v'_{mp}$  i  $\langle J' \rangle$

$E_T$ /eV	(v,J)	$\langle E'_{int} \rangle$ /eV	$\langle E'_v \rangle$ /eV	$\langle E'_{rot} \rangle$ /eV	$v'_{mp}$	$\langle J' \rangle$
0.005	(0,2)	1.391	1.043 (74.98%)	0.348	0	37
0.025	(0,2)	1.503	1.120 (74.52%)	0.383	2	39
0.030	(0,2)	1.375	0.983 (71.49%)	0.392	0	40
0.040	(0,2)	1.380	0.985 (71.35%)	0.395	0	40
0.060	(0,2)	1.397	0.987 (70.65%)	0.410	0	40
0.080	(0,2)	1.416	0.989 (69.84%)	0.426	0	41
0.100	(0,2)	1.372	0.945 (68.88%)	0.427	0	41
0.200	(0,2)	1.430	0.885 (61.89%)	0.544	0	46
0.300	(0,2)	1.520	0.879 (57.83%)	0.641	0	51
0.040	(0,0)	1.550	1.160 (74.84%)	0.380	0	38
0.040	(0,6)	1.381	0.976 (70.67%)	0.405	0	38
0.040	(0,8)	1.360	0.944 (69.41%)	0.416	0	41
0.040	(1,2)	1.812	1.377 (75.99%)	0.435	0	42

Tal i com es pot veure, el percentatge d'energia interna que es canalitza cap a energia vibracional de productes, tendeix a disminuir a mesura que s'incrementa l'energia de col·lisió i el mateix passa quan s'incrementa l'energia rotacional dels reactius. En canvi un augment en l'energia vibracional dels reactius condueix a una major energia vibracional de productes passant, per a  $E_T = 0.04$  eV i  $J = 2$ , pràcticament tota l'energia vibracional de reactius a formar part d'energia vibracional de productes ( $v \rightarrow v'$ ).

A partir de les distribucions de les poblacions vibracionals de productes (Figures VII.27 -VII.30) es pot veure que, a excepció del cas en què l'energia relativa és igual a 0.025 eV, el nivell vibracional més poblat és el fonamental i encara que s'arribi a nivells vibracionals força elevats sembla que, si tal i com diuen Gole i Pace<sup>[5]</sup> la detecció de quimiluminiscència en moltes de les reaccions d'oxidació del bor es deguda a l'acoblament entre el nivell vibracional  $v'=4$  corresponent al  $BO(^2\Sigma^+)$  i el nivell  $v'=17$  del  $BO(^2\Pi)$ , en el cas de la present reacció només se n'observarà en aquells casos en què els reactius tinguin excés d'energia vibracional.

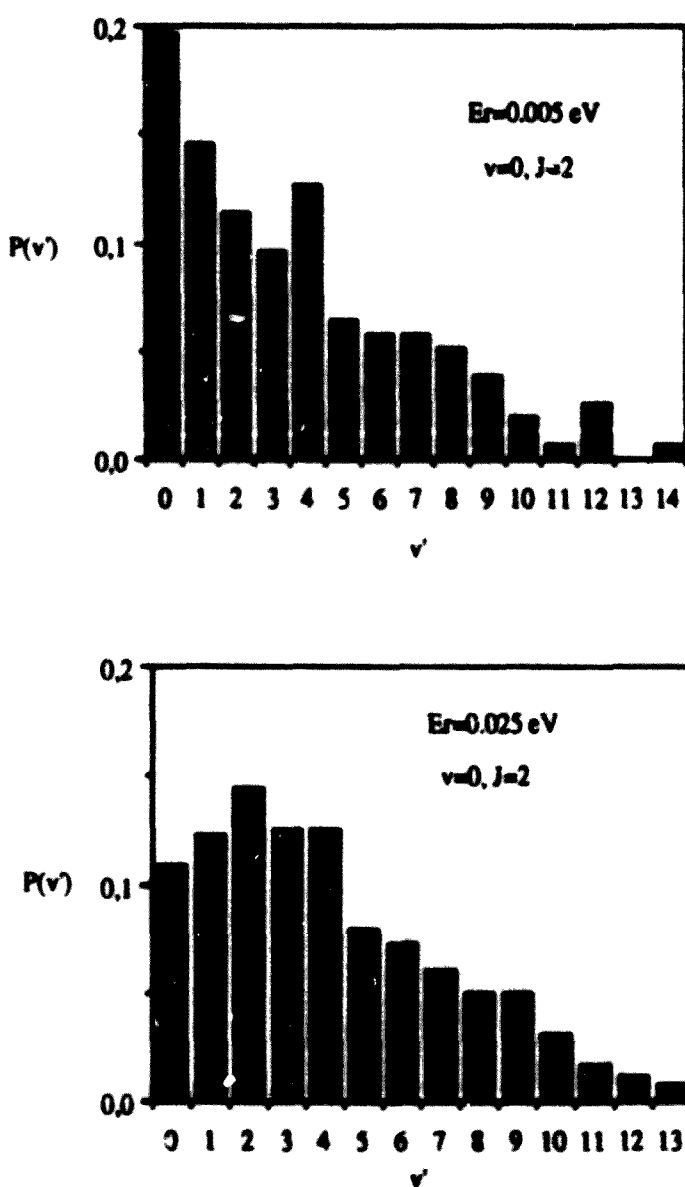


Figura VII.27.- Distribució vibracional de la diàtòmica BO per a les condicions indicades en els gràfics.

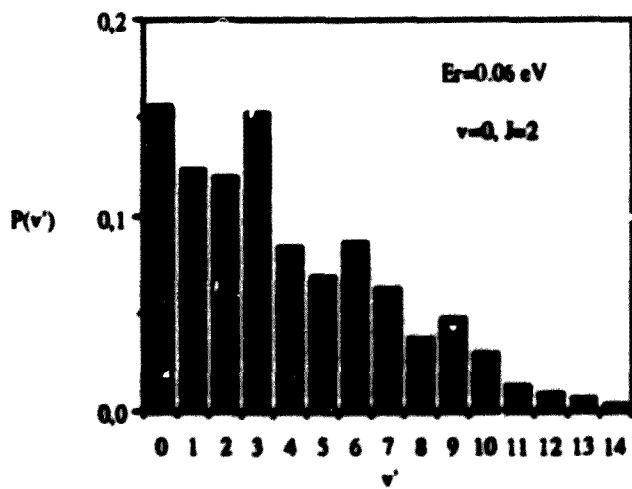
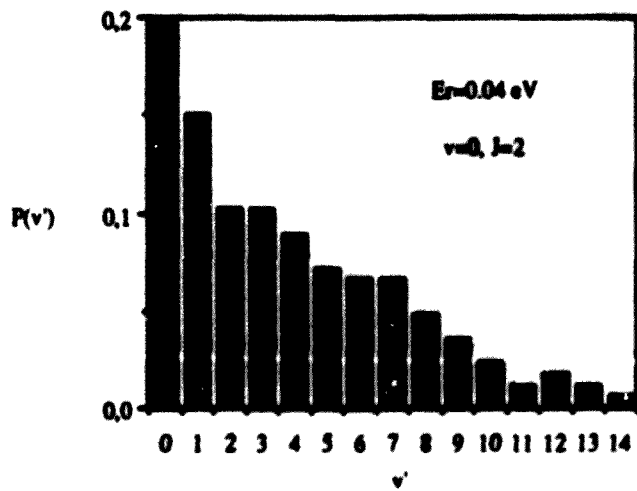
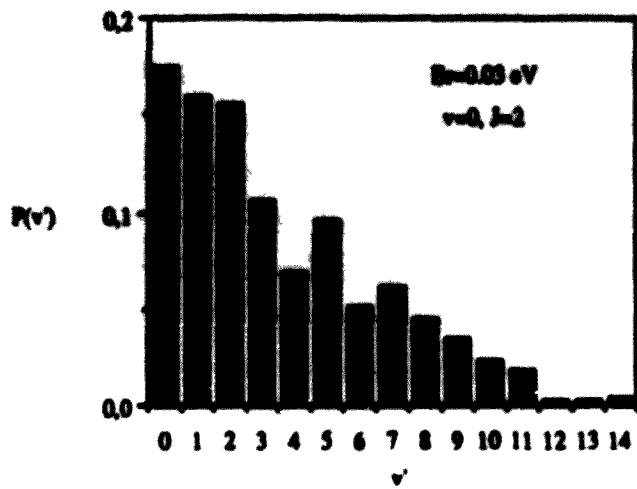


Figura VII.28.- Distribució vibracional de la diatòmica BO per a les condicions indicades en el gràfic.



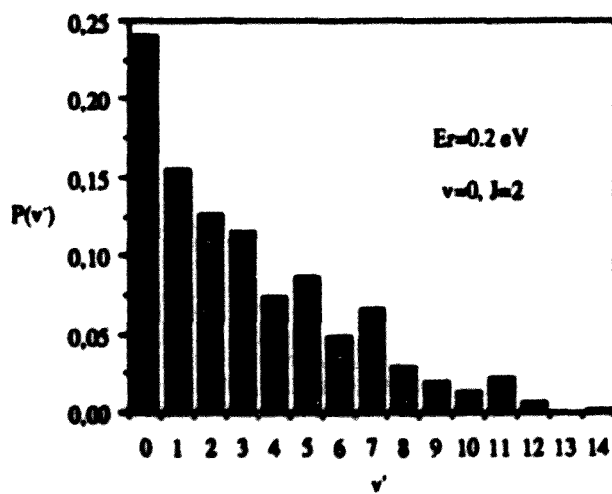
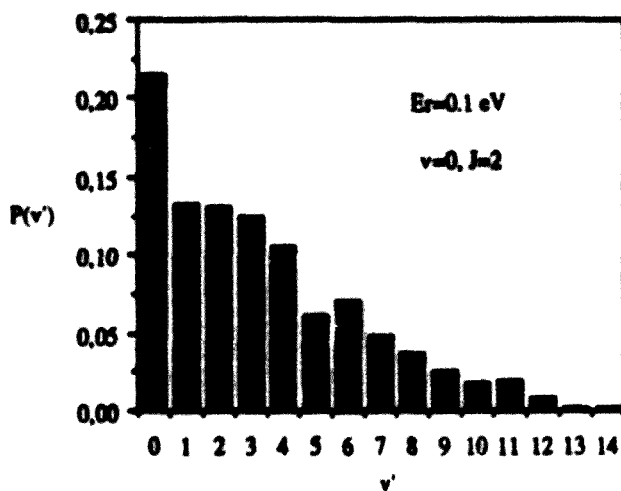
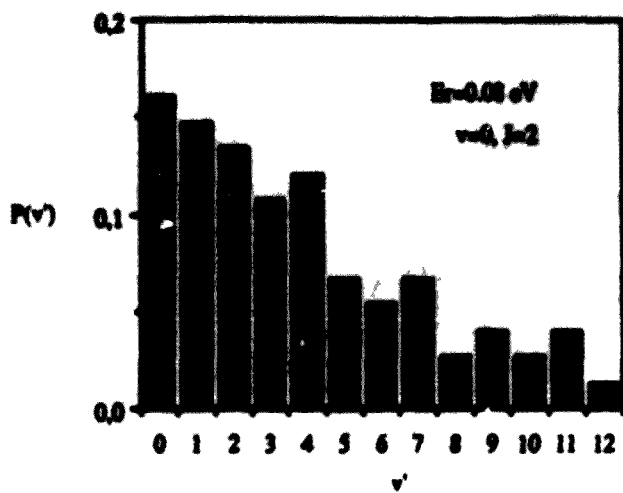


Figura VII.29.- Distribució vibracional de la diatòmica BO per a les condicions indicades en el gràfic.

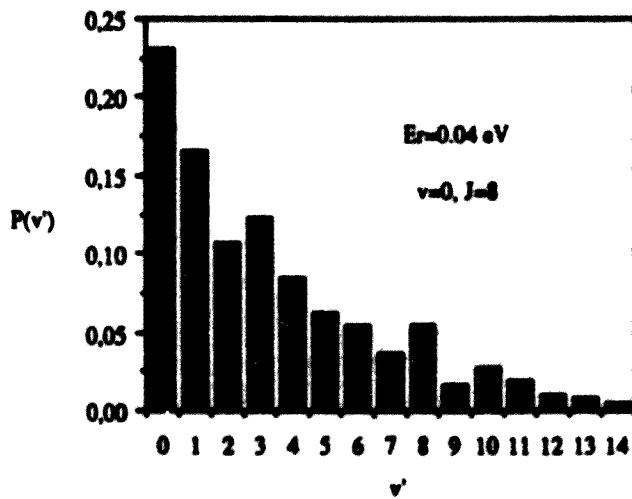
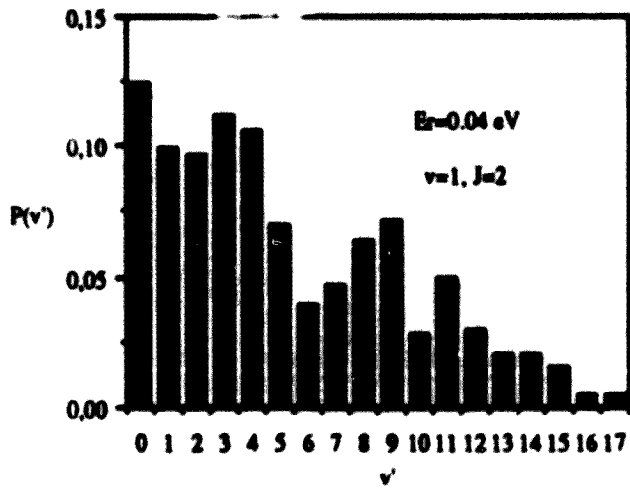
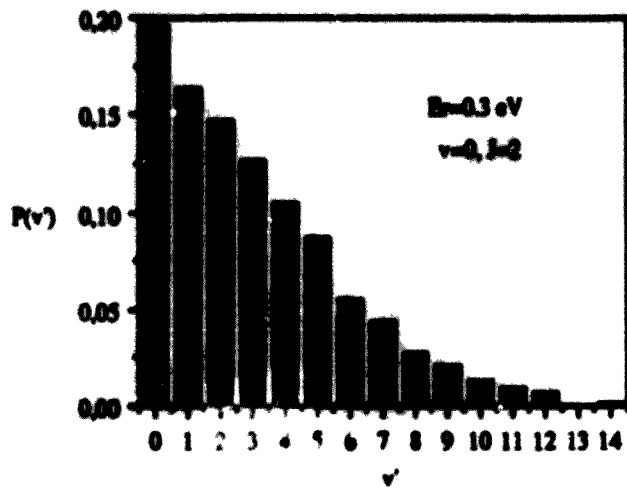


Figura VII.30.- Distribució vibracional de la diatòmica BO per a les condicions indicades en el gràfic.

Pel que fa a l'energia rotacional de productes, val a dir que en qualsevol de les condicions estudiades el nivell rotacional més poblat és força alt ( 51 per al valor més alt de l'energia de col·lisió que s'ha estudiat i 37 per al valor més baix) i amb l'augment de l'energia vibracional dels reactius s'aconsegueix incrementar lleugerament l'energia rotacional dels productes. A les Figures VII.31 - VII.32 es pot veure com es distribueix l'energia rotacional en el nivell vibracional més poblat de productes per a algunes de les condicions estudiades, mostrant que les molècules surten rotacionalment molt calentes, presentant un màxim que difereix notablement del  $J_{\text{max}}$  corresponent a una distribució tèrmica d'equilibri a 300 K.

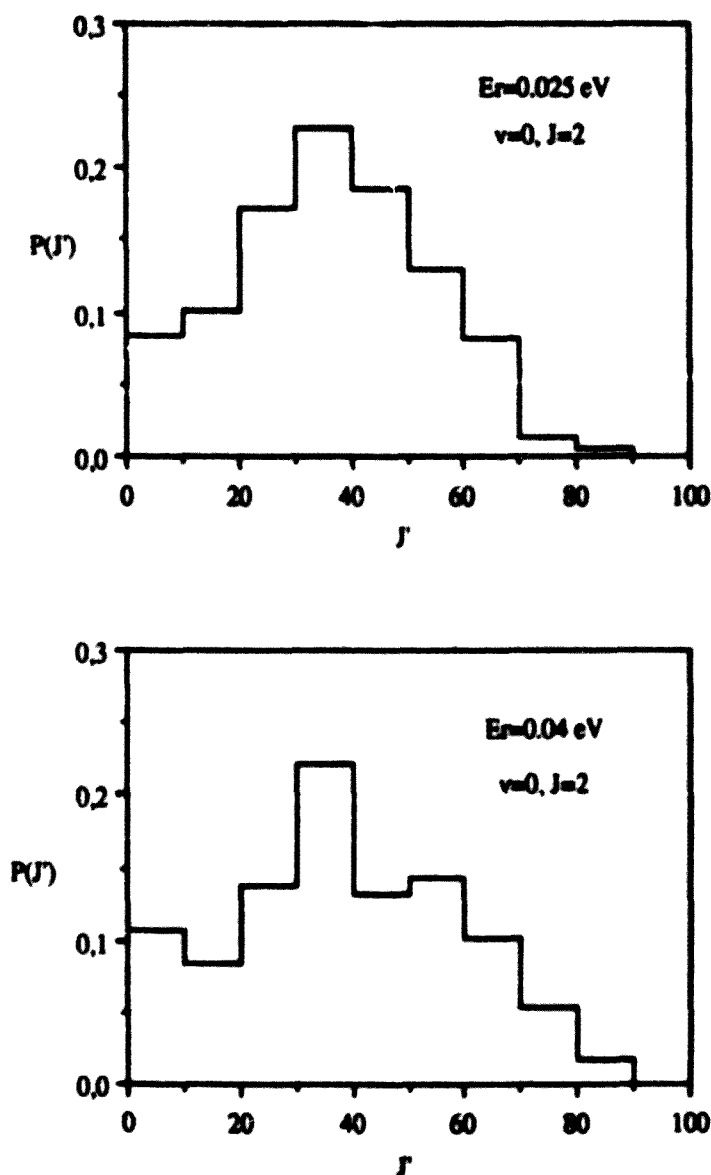


Figura VII.31.- Distribució rotacional normalitzada per als productes.

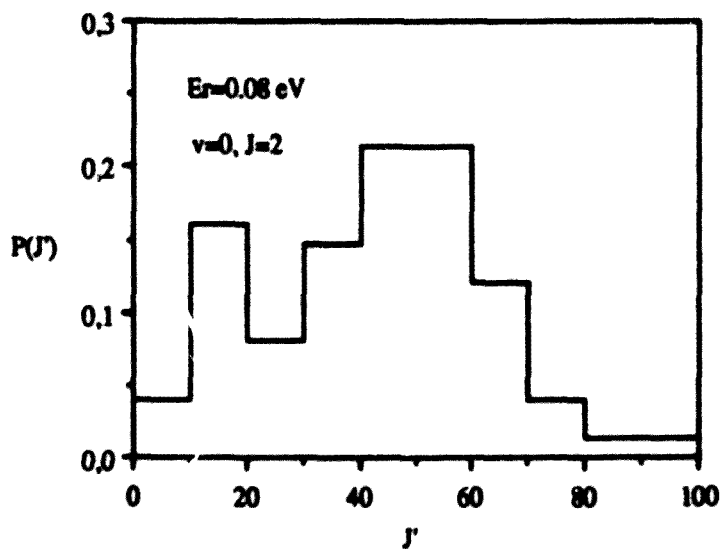
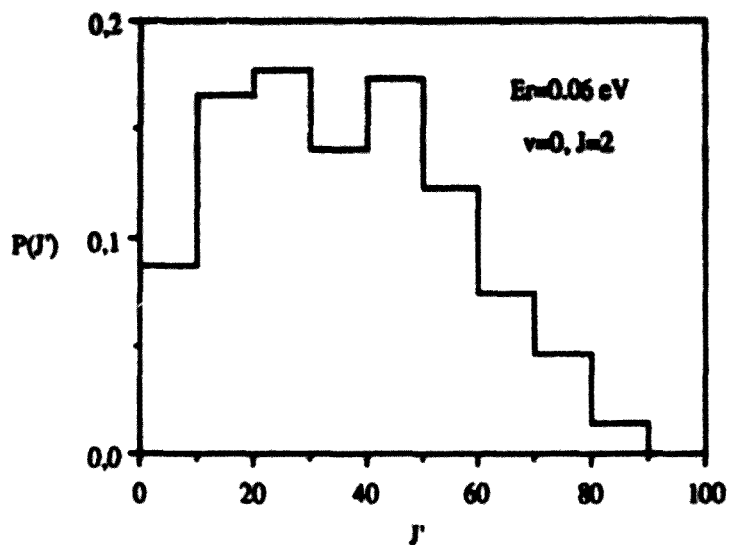


Figura VII.32.- Distribució rotacional normalitzada per als productes.

Si bé l'augment de l'energia de col·lisió condueix, tal i com hem dit, a que el percentatge d'energia accessible en forma d'energia relativa de productes sigui pràcticament constant en tot l'interval d'energies estudiades, encara que tendint a disminuir per a les més altes energies de col·lisió, en termes absoluts l'energia relativa mitja i l'energia rotacional de productes creixen en augmentar  $E_r$ , mentre que l'energia vibracional mitja de productes roman pràcticament invariant i només tendeix a decreixer per als valors més elevats de l'energia relativa. També s'observa que un augment de l'energia rotacional de la diatòmica OH, per a una energia relativa de 0.04 eV i  $v=0$ , porta a un increment de l'energia translacional i rotacional mitja de productes, a la vegada que l'energia vibracional mitja disminueix.

D'acord amb tot això, s'observa que el comportament de l'energia translacional i rotacional, des del punt de vista del seu repartiment en productes, és semblant ja que els corresponents augments de qualsevol dels dos tipus d'energia produeix efectes similars en els productes ( $T, R \rightarrow T' + R'$ ), mentre que l'energia vibracional de reactius es comporta de manera més independent, canalitzant-se pràcticament tota com a energia vibracional de productes ( $v \rightarrow v'$ ). Aquest fet fa pensar que la vibració de reactius en el sistema estudiat, està poc acoblada amb les altres formes de moviment. L'efecte semblant que juguen la translació i la rotació podria derivar-se de l'acoblament, entre ambdues formes de moviment, induït per la forta anisotropia del potencial a la vall de reactius.

La reacció  $B+OH \rightarrow BO+H$  es pot classificar com del tipus  $H+HL \rightarrow HH+L$ , sistemes per als que les consideracions cinemàtiques preveuen que tot el moment angular orbital ( $L$ ) de reactius es transforma en moment angular rotacional ( $J$ ) de productes ( $L=J$ ). En aquest cas es pot esperar que, un augment en el número rotacional  $J$  de la diatòmica de reactius, tingui poc efecte sobre la magnitud del moment rotacional  $J'$  de productes. Cal dir, però, que aquestes restriccions han estat estudiades i corroborades per a aquells sistemes en què les col·lisions són del tipus directe i no és pas el cas que es dona en el sistema que estem estudiant, i per tant no podem esperar que aquesta restricció cinemàtica hagi d'acomplir-se. Si la col·lisió viu suficientment temps no té per que ser  $L=J'$  ja que la quantitat d'energia lligada a la rotació de productes, i per tant a  $J'$ , dependrà de com vagin els fluxes d'energia, observant-se en el nostre sistema que a mesura que augmenta l'energia relativa disminueix la transferència de moment angular orbital de reactius cap a rotació de productes. Considerant l'esmentat model (HHL), es troba que l'aproximació cinemàtica preveu un valor mig per a l'energia rotacional de productes que, a baixes energies de col·lisió, és més petit que el que s'obté mitjançant el càlcul de trajectòries, mentre que a valors més alts de l'energia relativa prediu valors molt més elevats. Encara que en el càlcul

de trajectòries s'observi un augment de l'energia rotacional de productes amb l'energia de col·lisió, el cert és que la dependència que mostra és molt més suau, amb un comportament semblant pel que fa a  $\langle J \rangle$ .

Tant en l'estudi de les distribucions angulars com en el dels temps de col·lisió, s'han trobat evidències que assenyalen la formació d'un complex, encara que sembla que es tracta d'un complex de curta vida. Un altre punt de mira ens el pot donar una anàlisi de les distribucions vibracionals de productes, ja que si el complex té un temps de vida suficientment gran, hi haurà prou temps per a que la repartició de l'energia estigui governada per una distribució estadística. Tanmateix, en les reaccions directes, sense la formació de complexos, el repartiment de l'energia pot desviar-se molt de l'esmentada distribució.

D'acord amb el procediment marcat per Levine i Bernstein<sup>[14]</sup>, l'excés d'energia que es pot repartir entre els graus de llibertat interns del complex i energia translacional de productes, seguirà una distribució estadística sempre que hi hagi prou temps. Es a dir, en aquest cas, totes les particions de l'energia tenen la mateixa probabilitat. Fent ús d'aquesta suposició es pot obtenir una distribució a priori de la població dels estats vibracionals que, segons el model del rotor vibrant (VR) s'expressa mitjançant<sup>[28]</sup>:

$$P^0(f_v) = (1 - f_v)^{3/2} / \sum (1 - f_v)^{3/2} \quad (\text{VII.27})$$

amb:

$$f_v = E_v / E_{\text{exc}} \quad (\text{VII.28})$$

on el sumatori del denominador de l'equació (VII.27) s'extén des del nivell vibracional fonamental fins al més alt poblat.

A les Figures VII.33 - VII.34 es mostra la població observada dels nivells vibracionals,  $P(f_v)$  (triangles negres), que es compara amb la funció de distribució a priori  $P^0(f_v)$  (quadres blancs). Val a dir que en cap dels casos la distribució no és totalment estadística, fet que era de preveure si en el procés reactiu s'hagués format un complex de llarga vida. Tanmateix, la desviació observada del comportament esperat sembla donar suport al que ja s'havia assenyalat abans sobre el temps de vida del complex. És a dir, que l'anàlisi del repartiment de l'energia, sota un punt de vista totalment diferent al seguit en l'estudi de les distribucions angulars, també posa de manifest la possible formació d'un complex de curta vida en el procés reactiu que s'està estudiant.

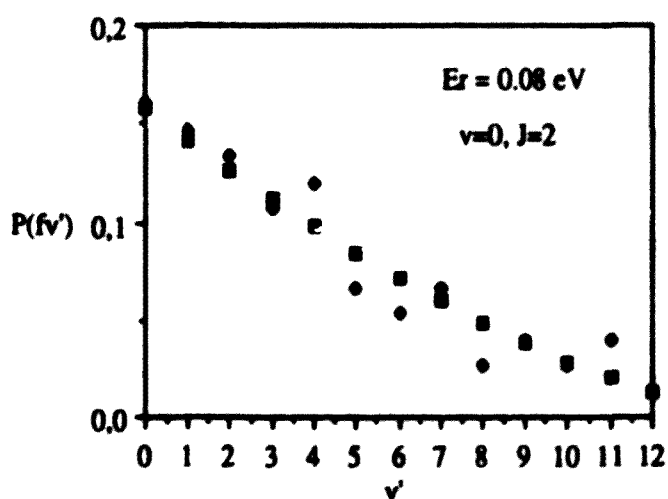
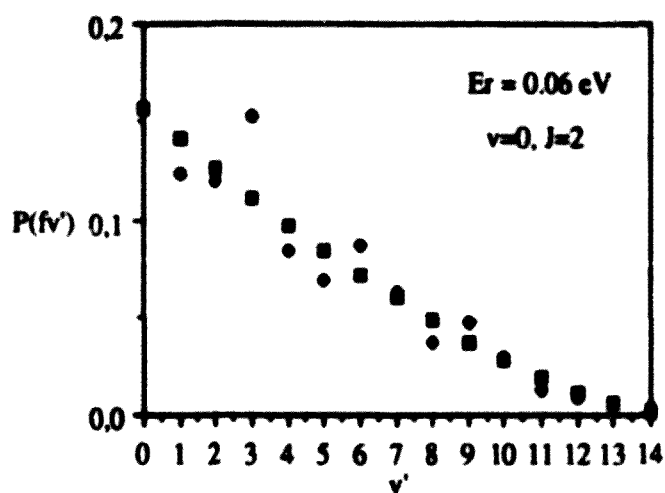
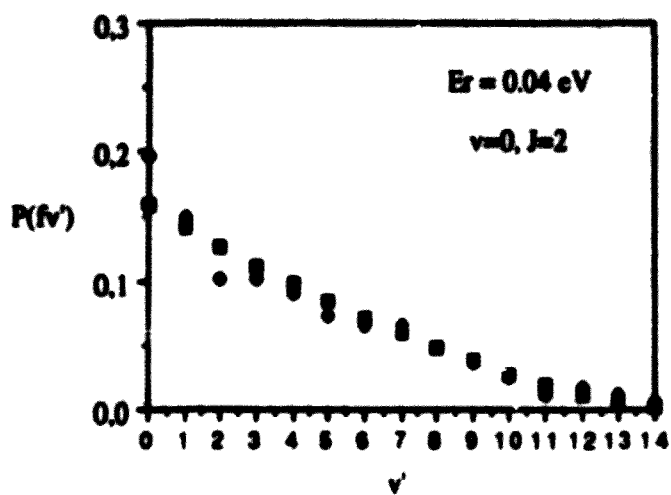


Figura VII.33.- Distribució estadística de l'energia vibracional (quadres blancs) i distribució observada (triangles negres).

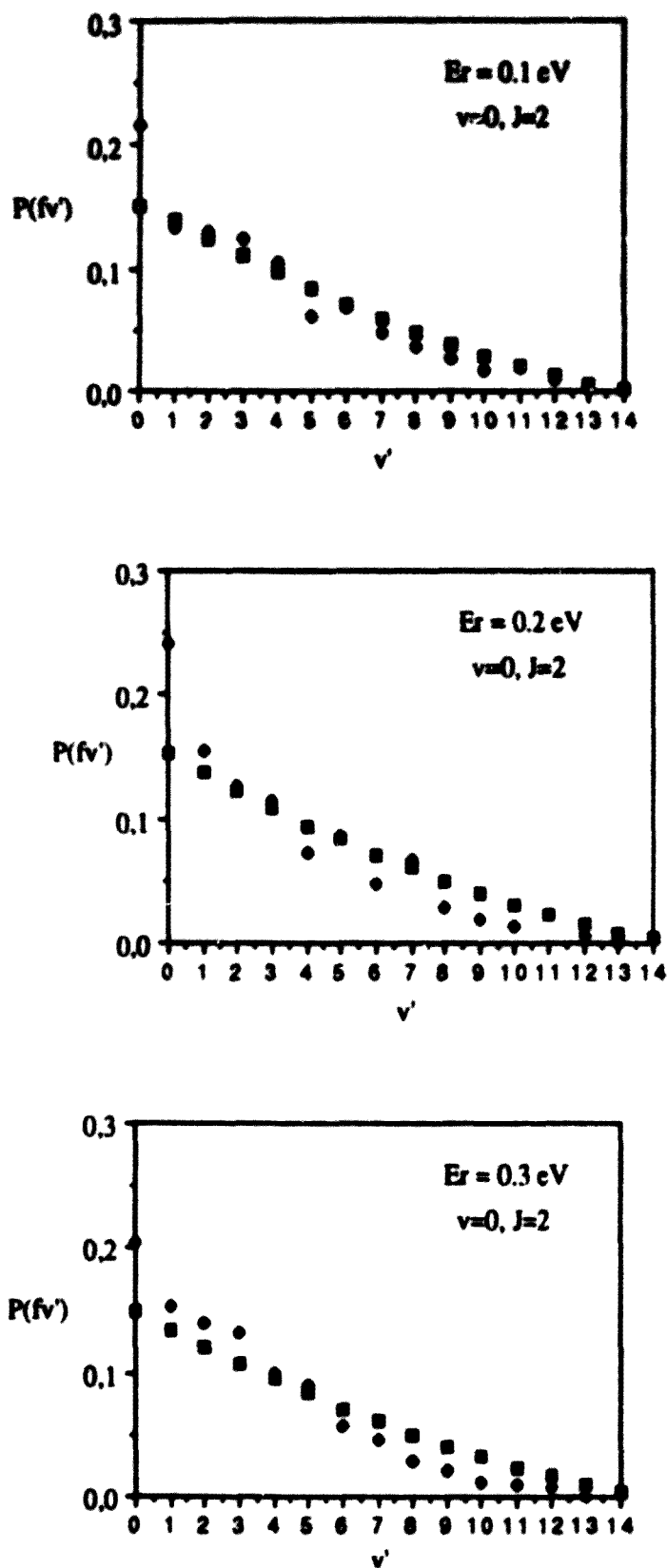


Figura VII.34.- Distribució estadística de l'energia vibracional (quadres blancs) i distribució observada (triangles negres).



VII.4.5.- Inserció vs abstracció.

Per tal de poder conèixer si la formació dels productes ha tingut lloc només via la inserció de l'àtom de bor a l'enllaç OH de la molècula de reactiu o també mitjançant la formació d'un enllaç BO per atac de l'àtom de bor a l'oxigen de la diatòmica OH, s'ha fet un estudi per tal d'esbrinar la zona més fonda de la superfície de potencial que sondeja cada trajectòria, caracteritzada per un cert valor del potencial,  $V_{\min}$ , i una determinada geometria. Han estat classificades com abstraccions aquelles trajectòries que a més de sondejar com a màxim fins a una zona de la SEP en què  $V_{\min} \geq V_{HOB}$  presenten en aquest punt una geometria tal que la distància d'enllaç més curta sigui  $R_{OH}$ , d'aquesta manera pot assegurar-se que no hi ha hagut una inserció per a la que forzosament  $R_{OH} > R_{BH}, R_{BO}$ .

A la Taula VII.8 es donen els resultats obtinguts per al número total de processos classificats com abstraccions i insercions,  $N_{t,abs}$  i  $N_{t,ins}$  respectivament, així com les mateixes magnituds corresponents als processos reactius  $N_{r,abs}$  i  $N_{r,ins}$  per a les condicions indicades.

TAULA.VII.8

Abstraccions i insercions<sup>(a)</sup>

$E_R$	$v$	$J$	$N_t$	$N_r$	$N_{t,abs}$	$N_{r,abs}$	$N_{t,ins}$	$N_{r,ins}$
0.005	0	2	728	505	111	38	469	467
0.025	0	2	496	368	59	20	350	348
0.030	0	2	663	491	85	19	474	472
0.040	0	2	749	566	93	32	536	534
0.060	0	2	667	484	86	26	459	458
0.080	0	2	900	667	115	36	633	631
0.100	0	2	604	459	75	22	439	437
0.200	0	2	636	454	83	20	435	434
0.300	0	2	844	600	113	25	577	575
0.040	0	0	647	444	59	21	424	423
0.040	0	8	627	484	115	34	455	450
0.040	1	2	599	404	119	38	371	366

(a) Les energies vénen donades en eV

Apart del predomini de les insercions enfront de les abstraccions, es pot observar que la pràctica totalitat de les trajectòries que sondegen el pou més profund van a parar finalment a productes (hi ha poquíssimes trajectòries no reactives que hagin estat pels voltants del pou amb més fondària), en canvi d'aquelles trajectòries que només rastregen el pou menys estable van a parar a productes, depenent de les condicions inicials, entre un 22 i un 35 % aproximadament.

Resulta evident que el procés d'inserció és molt més reactiu que l'abstracció sobretot a energies no massa baixes. A la Figura VII.35. es pot observar que la variació de la secció eficaç de reacció amb l'energia relativa és del mateix tipus que el que ja s'havia observat considerant el procés global.

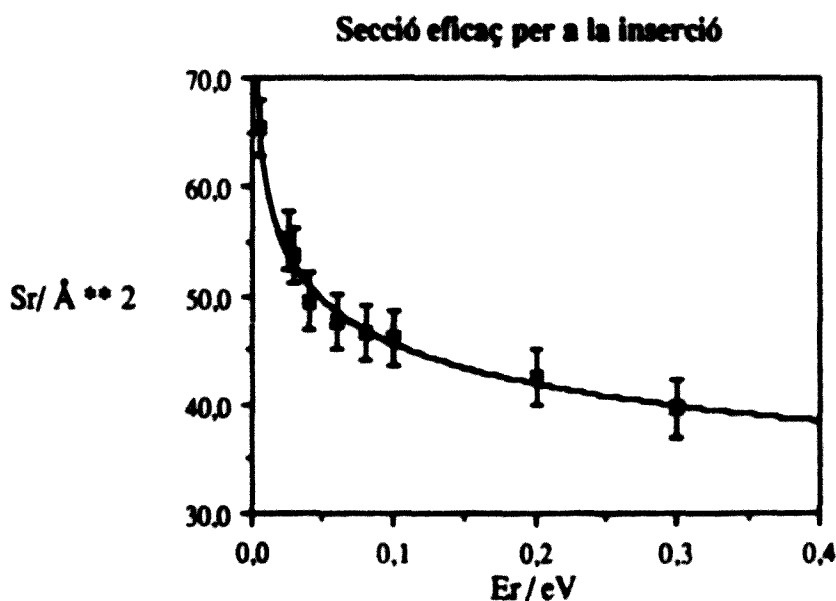


Figura VII.35.- Secció eficaç de reacció per al procés d'inserció ( $v=0$ ,  $J=2$ ).

A la Figura VII.36 es mostra la secció eficaç de reacció per a l'abstracció que, encara que molt més petita que la corresponent a la inserció, varia de manera molt semblant amb l'energia relativa de col·lisió.

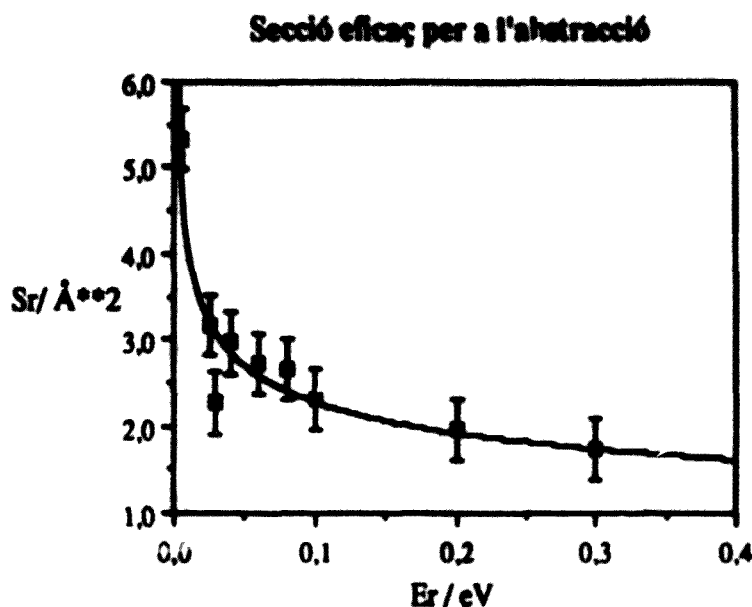


Figura VII.36.- Secció eficaç de reacció per al procés d'abstracció ( $v=0$ ,  $J=2$ ).

Cal destacar la semblança en l'ajust analític de la secció eficaç de reacció en funció de l'energia de col·lisió corresponent al procés global i el corresponent a la inserció. Si en el primer cas la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura ve donada per  $k_T = K T^{0.3728}$ , en cas de considerar només la inserció, resulta:

$$k_T = K' T^{0.3778} \quad (\text{VII.29})$$

La dispersió angular usada per al cas dels processos reactius classificats com abstraccions és predominantment "backward".

Les relacions "forw. d" / "backward" per a les abstraccions i insercions per separat es donen a la Taula VII.9, on es pot veure que a excepció del cas en què els reactius no es troben en el seu nivell vibracional fonamental, la relació f/b corresponent a la inserció pren un valor molt semblant a la del procés reactiu global i per tant es pot suposar que les distribucions angulars seran del tot semblants a les que es donen a les Figures VII.8-VII.13.

TAULA VII.9

Relacions "forward"/"backward" per als processos reactius parcials i global.

$E_R$	$v$	$J$	$(f/b)_{abs}$	$(f/b)_{ins}$	$(f/b)$
0.005	0	2	0.44	0.70	0.68
0.025	0	2	0.18	0.73	0.69
0.030	0	2	0.46	0.56	0.55
0.040	0	2	0.32	0.65	0.62
0.060	0	2	0.30	0.70	0.67
0.080	0	2	0.29	0.66	0.63
0.100	0	2	0.22	0.81	0.77
0.200	0	2	0.36	1.09	0.96
0.300	0	2	0.35	1.03	0.95
0.040	0	0	0.31	0.67	0.64
0.040	0	8	0.55	0.62	0.64
0.040	1	2	0.31	0.91	0.58

Fent un estudi de la distribució vibracional dels productes, s'ha observat que considerant separatament els dos processos reactius, els nivells vibracionals més poblats per a la inserció coincideixen amb els que corresponen al procés global. Per a les abstraccions, el nivell vibracional més poblat és el fonamental, a excepció del cas en què l'energia relativa és igual a 0.3 eV en què estan més poblats els dos primers nivells excitats.

Per a completar aquest treball, s'ha dut a terme un càlcul del temps mig de les trajectòries per a cadascun dels dos possibles mecanismes, observant que per a qualsevol de les condicions estudiades el temps mig corresponent a les abstraccions és inferior al corresponent a les insercions i a mesura que es consideren valors més baixos de l'energia relativa aquesta diferència va disminuint fins arribar a ser gairebé inapreciable. La diferència més acusada, corresponent a  $E_R=0.3$  eV, dona una relació tal que  $\langle \tau \rangle_{ins} = 1.42 \langle \tau \rangle_{abs}$ .

## VII.4.6.- Inserció: "Osculating Complex Model (OCM)".

Portant a terme una anàlisi dels temps de col·lisió corresponent al procés d'inserció, s'ha trobat una distribució del tipus:

$$P(t) = \exp(-t/\tau) \quad (\text{VII.30})$$

que és precisament la distribució que preveu el model OCM[36,38] segons el qual el complex de col·lisió dissocia a l'atzar, com si girés al voltant del vector moment angular total, i amb una distribució del temps com la indicada en l'equació (VII.30) (on  $\tau$  és el temps de vida mitja del complex).

En les Figures VII.37 - VII.40 queda palesa la linealitat de les representacions gràfiques de  $\ln P(t)$  enfront dels temps de durada de les trajectòries, i el pendent d'aquestes representacions permet conèixer el temps de vida mitja del complex de col·lisió. Cal assenyalar que els punts representats en cadascun dels gràfics fan referència als valors centrals de les columnes dels histogrames corresponents.

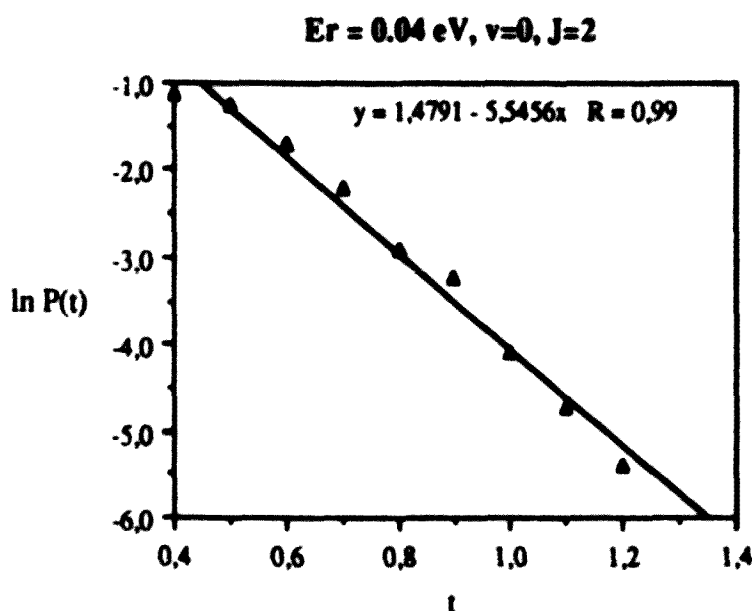


Figura VII.37.- Logaritme neperià de la distribució del temps de col·lisió.

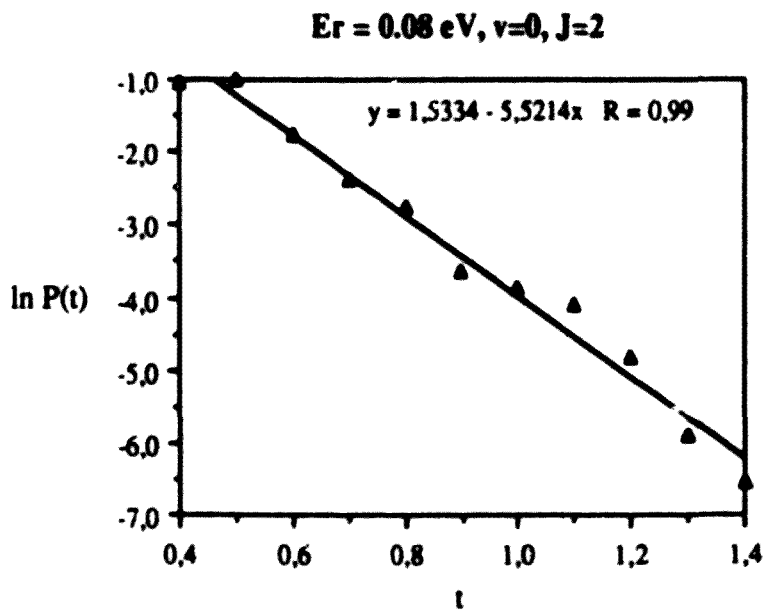
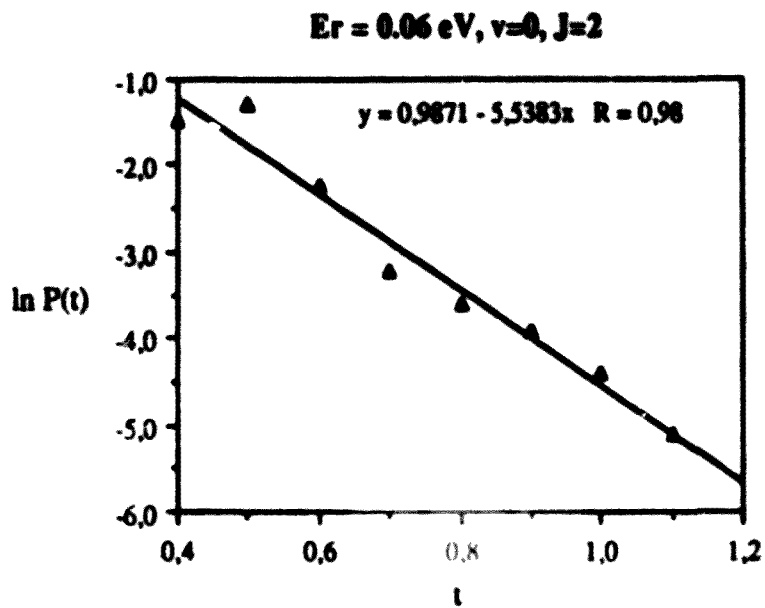


Figura VII.38 - Logaritme neperià de la distribució del temps de col.lisió.

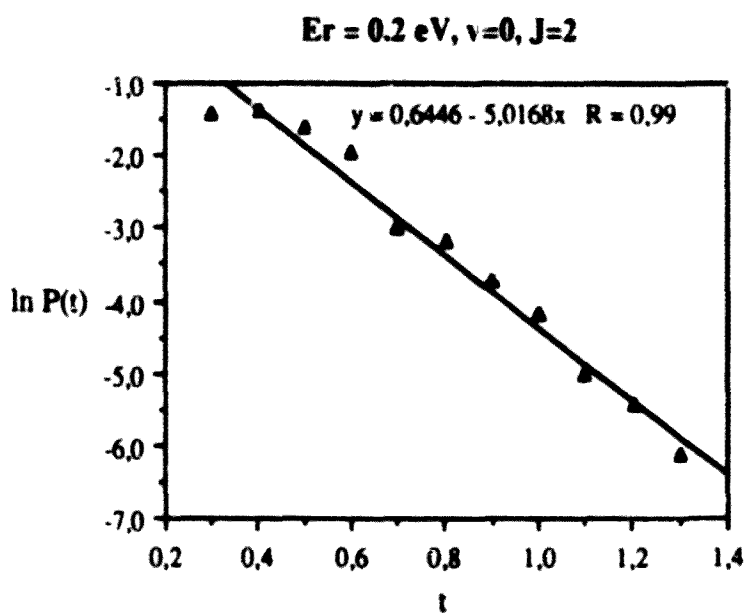
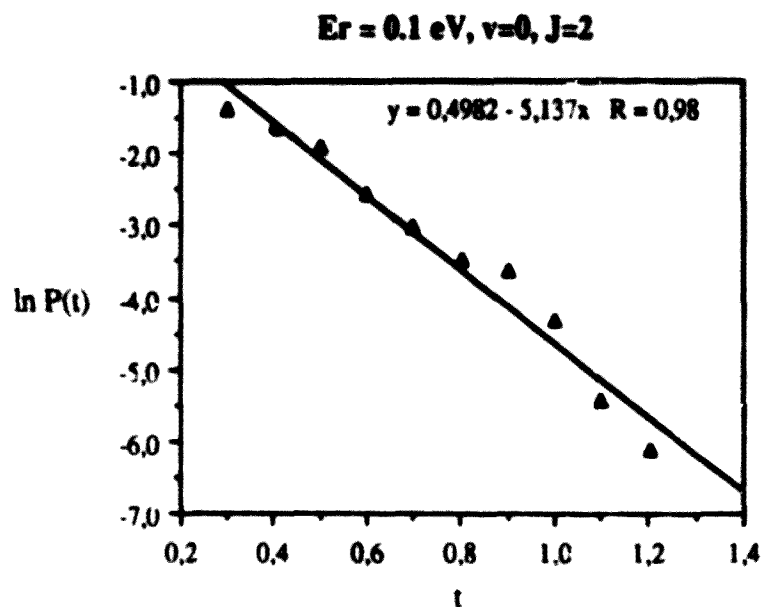


Figura VII.39.- Logaritme neperià de la distribució del temps de col.lisió.

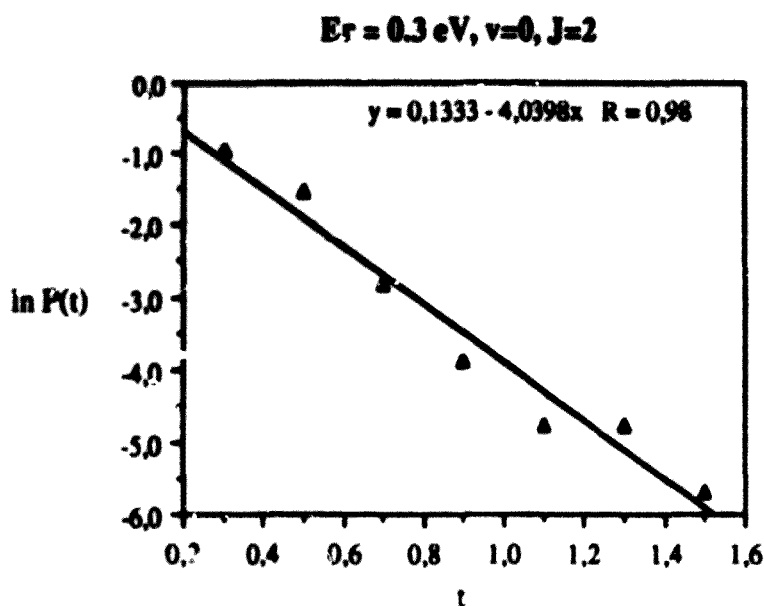


Figura VII.40- Logaritme neperià de la distribució del temps de col.lisió.

Els temps de vida mitja obtinguts a diferents energies de col.lisió quan els reactius es troben en el seu estat vibro-rotacional més poblat, es mostren a la Taula VII.10.

TAULA VII.10

Temps de vida mitjos del complex de col.lisió

$E_r / \text{eV}$	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2	0.3
$\tau / \text{ps}$	0.1803	0.1806	0.1811	0.1945	0.1994	0.2475

Comparant aquests resultats amb els valors dels períodes rotacionals per a diferents energies del complex de col.lisió (Taula VII.4) es veu que, a excepció dels valors obtinguts a energies relatives de 0.2 i 0.3 eV, el temps de vida mitja és menor que el període rotacional.



D'acord amb l'OCM, la distribució angular està factoritzada mitjançant un terme simètric que dona compte de la dispersió "forward"- "backward", ja que descriu la dependència bimodal  $1 / \sin\theta$ , i un terme que té en compte la desviació respecte del comportament totalment simètric que s'observaria si el complex fos de llarga vida i que ve representat [28,39] per:

$$S(\theta, \theta_{osc}) = \frac{\exp(-\theta / \theta_{osc}) + \exp[-(2\pi - \theta) / \theta_{osc}]}{1 + \exp(-2\pi / \theta_{osc})} \quad (VII.31)$$

amb:

$$\tau = \tau_T \theta_{osc} / 2\pi \quad (VII.32)$$

A partir dels valors dels temps de vida mitja es poden calcular els valors de  $\theta_{osc}$  a diferents energies de col·lisió i a partir d'aquests valors (veure Taula VII.11), s'observa que a mesura que l'energia augmenta  $\theta_{osc}$  es fa prou gran per a que el complex pugui ésser considerat de llarga vida.

TAULA VII.11

$\theta_{osc}$  calculats per a diferents valors de l'energia de col·lisió

$E_T / eV$	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2	0.3
$\theta_{osc} / \text{radians}$	3.17	3.75	4.55	5.37	7.05	10.40

A baixes energies de col·lisió el temps de vida del complex és més petit que el període rotacional, però a mesura que s'incrementa l'energia va augmentant el seu temps de vida mig, fins que a 0.3 eV,  $\theta_{osc}$  es fa prou gran per a considerar al complex de col·lisió com un de llarga vida, és a dir, hi ha hagut una transició des de la formació d'un intermedi de vida curta a baixes energies fins a la formació d'un complex de llarga vida a energies més elevades.

**VII.4.7.- Recopilació de resultats.**

S'ha trobat que la reacció procedeix via dos possibles mecanismes que han estat anomenats inserció i abstracció. En el primer, l'àtom de bor s'inserta en l'enllaç O-H per a formar un complex de col·lisió que posteriorment dissocia en BO + H. En el segon, el bor forma un enllaç amb l'oxigen per a passar a productes pel trencament de l'enllaç O-H.

La classificació dels processos reactius segons un dels dos mecanismes ha estat possible fent un seguiment de l'energia potencial mínima que sondeja cada trajectòria reactiva així com de la geometria corresponent a aquest punt.

Els processos reactius classificats com abstraccions presenten diferents distribucions de l'energia vibracional que les insercions per a les que s'obté una distribució gairebé estadística. Pel que fa a les distribucions d'energia rotacional són molt semblants en tots dos tipus de processos.

Ambdós mecanismes presenten unes seccions eficaces de reacció que augmenten en disminuir l'energia de col·lisió. A partir de l'expressió que mostra la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura es pot veure que un increment de la temperatura farà augmentar més la velocitat de la inserció que de l'abstracció.

En tots dos mecanismes, un bon percentatge de l'energia accessible va a parar a energia translacional de productes, que es manté gairebé constant amb la variació de l'energia relativa inicial.

El procés d'inserció resulta ser molt més reactiu que no pas el d'abstracció, sobretot a les energies de col·lisió més altes estudiades. Degut a que la pràctica totalitat de les trajectòries que sondegen el pou més profund (HBO) són reactives i en canvi de les que sondegen el pou menys estable (HOB) n'hi ha un bon percentatge que no ho són, sembla correcte suposar que totes les trajectòries reactives que van a parar al primer pou, dissocien en productes sense passar per el segon, cosa que no podria aventurar-se només tenint en compte consideracions de tipus energètic.

Les seccions diferencials de reacció per a la inserció a baixes energies de col·lisió presenten una atenuació del pic "backward" corresponent a la distribució gairebé simètrica dels productes segons l'angle d'scattering. Els fets observats han pogut ésser explicats amb l'ajut de l'OCM segons el qual es comprova que, a baixes energies de col·lisió, es forma

un complex amb un temps de vida més curt que el seu període rotacional. A mesura que s'augmenta l'energia també ho fa el temps de vida amb la qual cosa hi ha una transició cap a la formació d'un complex de llarga vida que és el que s'obté a les energies de col·lisió més altes estudiades.

Qualsevol dels dos mecanismes de reacció no presenta un mode de reacció directe; en el cas de l'abstracció la majoria de les trajectòries poden ésser considerades com quasi-complexes i pel que fa a la inserció les trajectòries són, en general, força més emboicades, fet que està d'acord amb la formació d'un intermedi amb un temps de vida prou llarg.

Considerant aïlladament el procés d'inserció no s'observen pas marcades diferències amb el procés global a excepció de la durada de les trajectòries que en promig és molt menor per a l'abstracció. Per tant, llevat del que fa referència a aquest últim punt, totes les prediccions que puguin fer-se per al procés global seran vàlides per a la inserció i viceversa.

Encara que es poblin nivells vibracionals força elevats de la diatòmica BO, sembla difícil que pugui detectar-se quimiluminiscència en aquesta reacció d'oxidació del bor a menys que l'excitació vibracional de reactius sigui prou elevada, ja que bona part de l'energia interna va a parar a energia rotacional de la diatòmica BO.

#### VII.5.- Bibliografia.

- [1] .- A. W. Hanner, J. J. Gole. *J. Chem. Phys.* **73**, 1980, 5025.
- [2] .- T. G. DiGiuseppe, R. Estes, P. Davidovits. *J. Phys. Chem.* **86**, 1982, 5025.
- [3] .- M. Albertí, R. Sayós, M. González, J. Bofill, A. Aguilar. *J. Mol., Struct. (THEOCHEM)* **166**, 1988, 301.
- [4] .- S. Sakai, K. D. Jordan. *J. Phys. Chem.* **87**, 1983, 2293.
- [5] .- J. L. Gole, S. A. Pace. *J. Phys. Chem.* **85**, 1981, 2651.
- [6] .- Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hiroto. *Chem. Phys. Lett.* **131**(3), 1986, 205.
- [7] .- W. P. Sholette, R. F. Porter. *J. Phys. Chem.* **67**, 1963, 177.

- [8] .- S. K. Wason, R. F. Porter. *J. Phys. Chem.* **68**, 1964, 1443.
- [9] .- L. Barton, F. A. Grimm, R. F. Porter. *Inorg. Chem.* **5**, 1966, 2076.
- [10] .- G. H. Lee, W. H. Bauer, S. E. Wiberly. *J. Phys. Chem.* **67**, 1963, 1742.
- [11] .- F. A. Grimm, R. F. Porter. *Inorg. Chem.* **7**, 1968, 706.
- [12] .- R. F. Porter, E. R. Lory. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1971, 6301.
- [13] .- Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hiroto. *Chem. Phys. Lett.* **135**, 1987, 441.
- [14] .- *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. R. D. Levine and R. Bernstein. Oxford University Press. 1987.
- [15] .- G. J. Green, J. L. Gole. *Chem. Phys. Lett.* **69**, 1980, 45.
- [16] .- J. De Haven, M.T. O'Connor, P. Davidovits. *J. Chem. Phys.* **75**, 1981, 1746.
- [17] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1977, 3960.
- [18] .- S. Olivella. *QCPE. Bull.*, **4**, 1984, 10. Extesa per S. Olivella i J. M<sup>o</sup> Bofill (1987)
- [19] .- J. J. P. Stewart. *QCPE Bull* **3**, 1983, 101.
- [20] .- N.L. Summers, J. Tyrrell. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1977, 3960.
- [21] .- J. Tyrrell. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1979, 2906.
- [22] .- P. Botschwina. *Chem. Phys.*, **28**, 1978, 231.
- [23] .- M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1963, 3259.
- [24] .- *Theory of Chemical Reaction Dynamics (VOL.III)*. Ed. M. Baer. CRS Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [25] .- M. González, J. M<sup>o</sup> Lucas, A. Solé, versió no publicada.
- [26] .- D.G. Hopper, *QCPE N<sup>o</sup> 248*. Indiana State University. Bloomington. Indiana.
- [27] .- R. Sayós. Tesis Doctoral. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.
- [28] .- P.A. Whitlock, J.T. Muckerman, E.R. Fisher. *J. Chem. Phys.*, **76**, 1982, 468.
- [29] .- M. González, A. Aguilar, M. Gilibert.. *Chem. Phys.* **131**, 1989, 335.
- [30] .- M. González, A. Aguilar, M. Gilibert.. *Chem. Phys.* **131**, 1989, 347.
- [31] .- M. González, A. Aguilar, J. Virgili. *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 1985, 179.
- [32] .- *Dynamics of Molecular Collisions. Part B*. Edt. W.H. Miller. University of California. Berkeley. Plenum Press. 1976.
- [33] .- C. Boonenberg, H.R. Mayne. *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 1984, 67. H.R. Mayne. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 1986, 249. H. Loesch. *Chem. Phys.*, **104**.

1986, 213; *ibid.*, 112, 1987, 85. H. Kornweitz, A. Persky, R.D. Levine, *Chem. Phys. Lett.*, 128, 1986, 443. N. Sathyamurthy, J.P. Toennis. *Chem. Phys. Lett.* 143, 1988, 323.

[34] .- N. Sathyamurthy. *Chem. Rev.* 83, 1983, 601.

[35] .- M. Karplus, L.M. Raff, J.L. Kinsey. *J. Chem. Phys.*, 48, 1964, 1267.

[36] .- M.K. Bullit, Ch. H. Fisher, J.L. Kinsey. *J. Chem. Phys.*, 60 (2), 1973, 478.

[37] .- G.A. Fisk, J.D. Mc Donald, D.R. Herschbach. *Discuss. Faraday Soc.*, 44, 1967, 228.

[38] .- *Cinética y Dinámica Molecular de las Reacciones Elementales*. A. González Ureña. Alhambra Universidad (1985).

[39] .- S. Stolte, A.E. Proctor, R.B. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, 65, 1976, 4990.